

REMARKS

By the present amendment, claims 1-4, 6-7, 13-16, 21 and 22 have been amended to obviate the examiner's objections thereto and/or to further clarify the concepts of the present invention. Claim 21 has been amended to recite that the viscosity of the paint is 300cP to 600cP based on the disclosure at line 17 of page 31 of the subject specification. Claim 12 has been canceled. Entry of these amendments is respectfully requested.

In the Office Action, claims 1-4, 6-7, 12-16 and 22 were rejected under the second paragraph of 35 USC § 112 as being indefinite. In making this rejection, it was asserted that the noted phrases are unclear by being vague. Reconsideration of this rejection is respectfully requested.

In response to this rejection, the terms "arbitrary" and "fine" have been deleted from the noted claims. As to the use of the phrase "thin type" in claims 12-16, claim 12 has been deleted and claims 13-17 amended to delete the phrase. Accordingly, withdrawal of the rejection under the second paragraph of 35 U.S.C. § 112 is respectfully requested.

Claims 1-7 were rejected under 35 USC § 103(a) as being unpatentable over the '802 Japanese patent publication in view of the '071 Japanese patent publication, both cited in the International Search Report for the subject international application. In making this rejection, it was asserted that the former publication teaches the entire method for

producing a corrosion-resistant rare earth metal-based permanent magnet set forth in the noted claims with basically with the exceptions of (1) the recited average particle diameter for zinc particles (claim 1) and (2) proportion of the alkyl silicate and zinc particles in the aqueous treating fluid (claim 4). The latter publication is then relied upon for supplying these teaching deficiencies. Reconsideration of this rejection in view of the following comments is respectfully requested.

Before discussing the rejection in detail, a brief review of the presently claimed invention may be quite instructive. More particularly, the subject invention relates to a method for producing a corrosion-resistant rare earth metal-based permanent magnet. The method comprises providing an aqueous treating fluid, which contains a hydrolysis polymerization product of alkyl silicate and zinc particles having an average particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$  and has a pH value of 6 to 8 and a viscosity of 1000 cP or less. Thereafter, the fluid is applied on the surface of a rare earth metal-based permanent magnet, and the resultant magnet is subjected to a heat treatment at 250°C to 400°C, to thereby form a corrosion-resistant film containing zinc particles dispersed therein. It is submitted that this method is not taught or suggested by the cited '802 and '071 patent publications, whether taken singly or in combination.

More particularly, the abstract of the '802 publication makes no mention whatsoever of a treating fluid containing zinc particles. As mentioned above, the subject method

comprises providing an aqueous treating fluid which contains zinc particles having an average particle diameter of 1  $\mu\text{m}$  to 50  $\mu\text{m}$ . Thus, the rejection has no basis in that neither of the publications teaches the method as presently claimed which uses a fluid containing zinc particles.

In addition, the disclosure of the '802 publication relates to a coating technique of magnetic powder, and is different from the coating technique of a magnetic body of the presently claimed invention. The average particle diameter for magnetic powder described in the '802 publication is, for example, 3  $\mu\text{m}$  as disclosed in the Example 1 thereof. A person of ordinary skill in the art would not conceive of the concept to coat the powder having such size by using treating fluid containing zinc particles having size of several  $\mu\text{m}$  defined in the '071 publication. Therefore, even if the '802 and the '071 publications were combined, claim 1 would still be unobvious.

Computer translated English versions of the '802 and '071 patent publications are attached for further consideration.

For the reasons stated above, withdrawal of the rejection under 35 U.S.C. § 103(a) and allowance of claims 1 through 7 over the cited patent publications are respectfully requested.

Claims 8-15 were rejected under 35 USC § 103(a) as being unpatentable over the '802 and the '071 Japanese patent publications as above further in view of the patent to Walrath and the '385 Japanese patent publication. Reconsideration of this rejection in view of the following comments is respectfully requested.

Inasmuch as these claims are dependent upon independent claim 1, it would appear that the considerations as discussed above would be applicable. Accordingly, withdrawal of the rejection under 35 U.S.C. § 103(a) and allowance of claim 8-11 and 13-15 over the cited Japanese publications and U.S. patent are respectfully requested.

Claims 21-22 apparently have been rejected under 35 USC § 103(a) as being unpatentable over the patent to Walrath and the '385 Japanese patent publication.

In making this rejection, it was asserted that the former patent discloses a dip spin coating method and the latter publication discloses a dip and rotational movement of a work holder into a coating solution. Reconsideration of this rejection in view of the above claim amendments and the following comments is respectfully requested.

As noted above, claim 21 has been amended to recite that the viscosity of the paint is 300cP to 600cP. According to the coating method in claim 21, even if paint has such a high viscosity, it is possible to coat an article uniformly. Thus even if the Walrath and the

'385 publication are combined with each other, the invention as defined by amended claim 21 would still not be achieved and thus the claims distinguish over the teachings of both the Walrath patent and the '385 patent publication.

For the reasons stated above, withdrawal of the rejection under 35 U.S.C. § 103(a) and allowance of claims 8-15 and 21-22 as amended over the cited Japanese publications and U.S. patent are respectfully requested.

Additionally, claim 1 was rejected under the judicially created doctrine of obviousness type double patenting based on claim 1 of U.S. Patent No. 6,399,150 to Yoshimura et al in view of the above cited '802 publication. In this obviousness type double patenting rejection, it was asserted that, although the claims of the subject application and the patent are not identical, they are obvious over the patent in view of the publication and thus are not patentably distinct. Reconsideration of this rejection in view of the following comments is respectfully requested.

In response to this rejection, it is submitted that the claims are patentably distinct. The invention described and claimed in the '150 patent relates to a coating technique for a magnetic body whereas the '802 discloses a coating technique of magnetic powder. Therefore, the subject matter of the '150 patent and the subject matter of the '802

publication are basically different from each other and thus, the position taken in the subject obviousness type double patenting rejection has no basis.

For the reasons stated above, withdrawal of the double patenting rejection and allowance of claim 1 over the cited U.S. patent and Japanese patent publication are respectfully requested.

In view of the foregoing, it is submitted that the subject application is now in condition for allowance and early notice to that effect is earnestly solicited.

In the event this paper is not timely filed, the undersigned hereby petitions for an appropriate extension of time. The fee for this extension may be charged to Deposit Account No. 01-2340, along with any other additional fees which may be required with respect to this paper.

Respectfully submitted,

KRATZ, QUINTOS & HANSON, LLP



Donald W. Hanson  
Attorney for Applicants  
Reg. No. 27,133

Atty. Docket No. 040566  
Suite 400, 1420 K Street, N.W.  
Washington, D.C. 20005  
(202) 659-2930  
DWH/rab

Enclosures: English Translations (2)



23850

PATENT TRADEMARK OFFICE

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the technique of improving the oxidation resistance of magnetic powder, by forming the thin film of a silica in the particle front face of rare earth system magnetism powder.

[0002]

[Description of the Prior Art] The rare earth magnet which has current and high magnetic properties enables magnetic miniaturization and wafer-ization, and serves as an ingredient indispensable to the miniaturization of an electronics product called the communication equipment and the information management system incorporating it. Especially a rare earth bond magnet has the outstanding configuration workability, and the increment of the amount used is being enhanced all the more because shaping to thin \*\*\*\*\* is possible.

[0003] For a typical rare earth bond magnet, the magnetic material of a Sm-Co system, a Nd-Fe-B system, and a Sm-Fe-N system is used, and these have high magnetic properties to it, respectively. However, these rare earth magnets contain rare earth elements in a constituent, and the rare earth magnet which contained it in the presentation fundamentally tends to oxidize from rare earth elements being elements which are easy to oxidize. Therefore, in order to obtain a practical rare earth bond magnet, oxidation resistance must be conquered fundamentally.

[0004] The method of depositing the silica glass by the sol gel process which used the tetra-ethoxy silane for the front face of a sintered magnet or a bond magnet is indicated by JP.3-280404.A to such a rare earth magnet. However, performing such special covering on the front face of magnet mold goods causes complication of a production process, and increase of a manufacturing cost, and it is not a best policy. On the other hand, the approach of covering with silicates, such as a sodium silicate, on the particle front face of the rare earth magnetism powder itself in JP.62-152107.A — moreover, the approach the approach of adhering a zinc metal and silica powder to the particle front face of rare earth magnetism powder mechanically forms the protective coating of a silicon dioxide in a NdFeB system alloy powder front face at JP.8-111306.A with the sol gel reaction which uses ethyl silicate as a raw material, or plasma chemistry vacuum deposition is indicated by JP.2-265222.A.

[0005] However, the protective coat obtained from these approaches is a particle-like, in order to pack the clearance for acquiring the outstanding oxidation resistance, it will have to thicken the protective coat of a magnetic powder front face, consequently it will reduce the magnetic properties of magnetic powder original sharply. That is, with these techniques, oxidation resistance and magnetic properties serve as relation of a trade-off, and it is not enough satisfactory at the point. Moreover, even if the uniform coat was formed by the shape of a particle, when magnetic powder was exposed to elevated-temperature high pressure at the environment of elevated-temperature high pressure in the resin bond process at the time of subsequent bond magnet production or compound production of the raw material and a coat exfoliated, there was a problem that the effectiveness could not be demonstrated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, even if it improves oxidation resistance, it

aims at obtaining the quality rare earth system magnetism powder which is not fallen and influenced in magnetic properties by the environment of elevated-temperature high pressure at the time of kneading with resin etc., at the same time it accomplishes this invention for the purpose of solving the problem mentioned above and improves the oxidation resistance of rare earth magnetism powder.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order for this invention person etc. to solve the technical problem mentioned above It is thought that a coating with an anti-oxidation operation on the particle front face of rare earth magnetism powder is solvable by covering to homogeneity further rather than the conventional approach. the alkyl silicate (a silicate ester compound →) represented by ethyl silicate when various covering material is examined wholeheartedly Homogeneity mixing of the silica sol obtained when it hydrolyzes under a basic catalyst is carried out in an inert atmosphere at rare earth magnetism powder. a silicon alkoxide — saying — Condensation was further gone on by heating it, the thin film of the silica of firm and precise colloid was formed, and it found out that remarkable oxidation-resistant effectiveness was in the silica film.

[0008] That is, the rare earth system magnetism powder of this invention is characterized by the silica from which alkyl silicate is obtained by hydrolyzing on the particle front face of rare earth system magnetism powder having adhered in the shape of a thin film.

[0009] In the approach of forming a silica coat in the front face of the rare earth system magnetism powder which consists of the alloy or intermetallic compound which contains rare earth elements during a presentation, the surface treatment approach of the rare earth magnetism powder of this invention mixes the silica sol generated from hydrolysis of the alkyl silicate which makes a base a catalyst at this magnetic powder, and is characterized by heating in an inert atmosphere.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The alkyl silicate used for this invention is silicate ester shown by the following general formulas. R is an alkyl group in  $\text{SiO} (n-1) (\text{OR})_2$ , and here, for example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, butyl, etc. can be used. The ethyl silicate which there were not cost's being cheap and toxicity, and used the ethyl group since handling was easy can use especially an alkyl group preferably. Moreover, with regards to the molecular weight of alkyl silicate, the thing of the range of  $n=1-10$  can use the value of n preferably. If n becomes larger than 10, a precise silica will become that it is hard to be obtained.

[0011] Although it is dependent on the class of ethyl silicate, the class of magnetic powder, a configuration, particle diameter, etc., as for the addition of the alkyl silicate needed for <addition of alkyl silicate> silica thin film formation, it is desirable to add the range of 1 - 10 weight section to the mean-particle-diameter rare earth magnetism powder of 1-10 micrometers 100 weight section.

[0012] The most characteristic thing of hydrolysis of alkyl silicate and <basic catalyst> this invention is hydrolyzing alkyl silicate in a basic catalyst. It is known that hydrolysis of the alkyl silicate of a basic water solution and a condensation reaction mechanism differ from it of aqueous acids fundamentally. In the case of a basic water solution, the alkoxy group of alkyl silicate is permuted by the hydroxyl group by coincidence. Therefore, the silica sol of the network structure which siloxane association grew in three dimensions and condensed is formed from Si. Although the hydroxide of ammonia, alkali metal, or alkaline earth metal or a hydroxide can use the gold hydroxide group which presents basicity as a basic catalyst, ammonia can be most preferably used from volatilizing altogether and not remaining at a next heating process. Although hydrolysis and the condensation reaction of the alkyl silicate under a basic catalyst are wide range and occur, especially in this invention, 7.5 or more basicity has especially desirable hydrogen ion concentration (pH), and its range of 8-13 is more desirable.

[0013] pH at the time of covering the silica generated from the hydrolysis from alkyl silicate to  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  system magnetism powder at drawing 1 and heat-resistant relation were investigated from superiority or inferiority to the magnetic properties of magnetic powder.



Oxidation of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> system magnetism powder knows that magnetic properties will fall sharply.

[0014] Although coercive force and residual magnetization have pH lower than this drawing at six or less, both properties are greatly improved or more by 7.5. The magnetic properties of magnetic powder are the relative values which put magnetic powder in the sample case with paraffin wax, arranged the easy axis in the orientation magnetic field of 20kOe(s) since melting of the paraffin wax was carried out with the dryer, carried out pulse magnetization by magnetization magnetic field 40kOe, and measured magnetic properties by VSM (oscillating sample mold magnetometer) of maximum magnetic field 20kOe here.

[0015] The water added to hydrolysis is 0.1 to 3 times the amount of theory needed for hydrolysis of alkyl silicate. If fewer than this range, a silica thin film with precise hydrolysis will not be obtained, but if [ than this range ] more, the magnetic powder of a rare earth system will oxidize. Therefore, the addition of water is the amount of 0.5 - 2 double preferably, and its addition of the amount of theory is the most desirable.

[0016] At the time of hydrolysis, alcohol may be added to coincidence with addition of ammonia and water. Alcohol has work of the surfactant which raises the dispersibility of the water to the inside of alkyl silicate.

[0017] Covering of the processing agent to a <mixing of magnetic powder and silica sol> magnetism powder front face is performed by dry type in the mixer of a high-speed shear type. It plasters a magnetic powder particle front face with a silica sol at homogeneity, covering using the shearing force of a mixer rather than being dependent only on the wettability of a silica sol, and carrying out churning distribution of the magnetic powder powerfully. Making homogeneity distribute a silica sol uniformly as much as possible in this phase moreover influences greatly the anti-oxidation engine performance of the next silica film.

[0018] For that purpose, distributed covering of the ethyl silicate is carried out beforehand at homogeneity at magnetic powder, and more uniform covering can carry out by adding a basic water solution after that and mixing. Although it is difficult to specify mixed conditions also depending on an agitating speed, the capacity of a mixer, and the magnitude configuration of a wing, conditions should be set up so that the whole may be mixed by homogeneity by each system.

[0019] Although the silica thin film which has a three-dimensional network in the particle front face of <heat-treatment> rare earth magnetism powder is formed, SiOH which remains by heating is made to carry out a polycondensation reaction, it stabilizes, and a firmer silica thin film is formed. 60-250 degrees C of processing temperature needed for this condensation are 100-250 degrees C preferably.

[0020] Thus, if the obtained silica thin film is covered with the thickness of the range of 0.01-3 micrometers, it cannot spoil the magnetic engine performance but can improve oxidation resistance.

[0021] In this invention, a coupling agent can be used in order to improve the wettability of magnetic powder and resin, and magnetic reinforcement. A coupling agent is selected according to the class of resin.

[0022] It is possible to use it for this invention. As a coupling agent, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane, gamma-(2-aminoethyl) aminopropyl methyl dimethoxysilane, Gamma-methacryloxypropyl trimethoxy silane, gamma-methacryloxypropylmethyl dimethoxysilane, N-beta-(N-vinylbenzyl aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane and a hydrochloride, Gamma-glycidoxypropyltrimethoxysilane, gamma-mercaptopropyltrimethoxysilane, Methyl trimethoxysilane, methyl triethoxysilane, vinyltriacetoxysilane, Gamma-chloropropyltrimethoxysilane, hexamethylenedisilazane, gamma-ANIRINO propyltrimethoxysilane, vinyltrimethoxysilane, Octadecyl [3-(trimethoxy s Lil) propyl] ammoniumchloride, gamma-chloropropyl methyl dimethoxysilane, gamma-mercaptopropylmethyl dimethoxysilane, Methyltrichlorosilane, dimethylchlorosilane, trimethylchlorosilane, Vinyl trichlorosilane, a vinyl tris (beta methoxyethoxy) silane, Vinyltriethoxysilane, beta-(3, 4 epoxycyclohexyl) ethyltrimethoxysilane, Gamma-glycidoxypropylmethyl diethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta (aminoethyl) gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane,

gamma-aminopropyl triethoxysilane, N-phenyl-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, me — the id — propyl triethoxysilane and gamma-isocyanate propyl triethoxysilane — Poly ethoxy dimethylsiloxane, a poly ethoxymethyl siloxane, A bis(trimethoxysilylpropyl) amine, bis(3-triethoxy silyl propyl) tetra-sulfane, gamma-isocyanate propyltrimethoxysilane, vinylmethyldimethoxysilane, 1, 3, 5-N-tris (3-trimethoxysilylpropyl) isocyanurate, Silane coupling agents, such as t-butyl carbamate trialkoxysilane and an N-(1, 3-dimethyl butylidene)-3-(triethoxy silyl)-1-propane amine, Isopropylisostearoyl titanate, isopropyl tridodecyl benzenesulphonyl titanate, Isopropyl (N-aminoethyl-aminoethyl) titanate, isopropyl tris (JIOKUTACHIRUPAIRO phosphate) titanate, Tetra-isopropyl bis(dioctyl phosphite) titanate, Tetra-isopropyl titanate, γ tetra-octyl bis(trioctyl phosphite) titanate, Isopropyl trioctyl titanate, isopropanol PIRUTORI (dioctyl phosphite), Isopropyl dimethacrylate isostearoyl titanate, tetra-octyl bis(JITORIDE sil phosphite) titanate, Tetrapod (2 and 2-diaryl oxymethyl-1-butyl) bis(G tridecyl phosphite) titanate, Bis (dioctylpyrophosphate) oxy-acetate titanate, Aluminate coupling agents, such as titanate system coupling agents, such as isopropyl ISOSUTEAROIRUJI acrylic titanate and bis(dioctyl PAIRO phosphate) ethylene titanate, and aceto alkoxy aluminum JISOPUOPIRETO, are mentioned. At least one sort of these coupling agents or two sorts or more can be used. As an addition, it is 0.01 % of the weight — 10 % of the weight. At 0.01 or less % of the weight, the effectiveness of a coupling agent is small, and the magnetic properties of rare earth magnetism powder and a rare earth magnet are reduced by condensation of the likeness nature powder of rare earth at 10 % of the weight or more. Moreover, in this invention, the silica thin film of rare earth magnetism powder and the reactivity of a coupling agent to a silane system coupling agent is desirable.

[0023] In this invention, resin is used for the purpose of the binder of a rare earth magnet, and at least one sort, such as thermoplastics, thermosetting resin, an elastomer, and thermoplastic elastomer, or two sorts or more can be used.

[0024] As thermoplastics, 12-nylon, 6, 12-nylon, 4, 6-nylon, 6, 10-nylon, nylon 6 T, nylon MXD6, aromatic series nylon, Polyamide system resin, such as 11-nylon, amorphous nylon, and copolyamide, Eye OMA resin, such as olefin system resin ethylene system eye OMA resin, such as polyethylene, high density polyethylene, low density polyethylene, and polypropylene, EEA resin, such as an ethylene ethyl-acrylate copolymer, acrylonitrile acrylic rubber styrene copolymerization resin, Acrylonitrile styrene copolymerization resin, acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer, Acrylonitrile system resin, such as acrylonitrile and a chlorinated polyethylene styrene copolymer, Polyvinyl system resin, such as an ethylene vinyl acetate copolymer and ethylene vinyl alcohol copolymerization resin, Acetate resin, polytetrafluoroethylene, a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer, A tetrafluoroethylene hexyl OROPURO pyrene copolymer, a tetrafluoroethylene ethylene polymer, Fluororesins, such as poly vinylidene fluoride and polyvinyl fluoride, Acrylic resin, such as a polymethyl methacrylate and ethylene ethyl acrylate resin, Polyurethane system resin, aromatic polyester resin, polyacetal, a polycarbonate, The poly ape phone, polybutylene terephthalate, polyethylene terephthalate, Polyarylate, polyphenylene oxide, a polyphenyl sulfide, Polyoxy pen JIREN, a polyether ketone, polyether sulphone, Polyether imide, polyamidoimide, polyimide, the poly allyl compound ether nitril, At least one sort, such as engineering plastics called liquid crystal resin, such as the poly benzogioxaline, polyaramide, polyester amide, all aromatic amide, and half-aromatic amide, and super engineering plastics, or two sorts or more can be used.

[0025] As thermosetting resin, at least one sort, such as an epoxy resin, phenol resin, amide system special resin, epoxy denaturation phenol resin, an unsaturated polyester resin, xylene resin, a urea resin, melanin resin, silicone resin, alkyl resin, furan resin, thermosetting acrylics, and a thermosetting fluororesin, or two sorts or more can be used.

[0026] As an elastomer, natural rubber, nitril isobutylene isoprene rubber, polyisoprene rubber, Silicone rubber, a fluororubber and an ester system, a special ester system ether system, Thermoplastic urethane elastomer, such as a caprolactone system, a horse mackerel peat system, a carbonate system, and a lactone system, Thermoplastic elastomer olefin, styrene system system thermoplastic elastomer, Styrene butadiene system thermoplastic elastomer, thermoplastic elastomer polyamide, At least one sort of thermoplastic elastomer, such as thermoplastic elastomer polyester, nitril system thermoplastic elastomer, hydrogenation SBS

system thermoplastic elastomer, and thermoplastic elastomer fluorine, or two sorts or more can be used.

[0027] In this invention, an antioxidant can be added in order to prevent degradation of the binder resin by the heat history in the case of kneading and shaping. As an anti-oxidant, it is a triethylene glycol-screw. - [3-(3-t-butyl-5-methyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 1, a 6-HEKISANN diol-screw [3-(3, 5-J t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], 2, 4-screw - (n-octylthio) -6-(4-hydroxy - 3, 5-G t-butyl ARININO)- 1,3,5-triazine, Pentaerythrityl-tetrakis [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate] 2 and 2-thio-diethylene screw [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate], Octadecyl-3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionate, 2, 2 thio screw (4-methyl-6-t-butylphenol), N, and N'-hexa methylenebis (3 5-G t-butyl-4-hydroxy-hydroxy cinae flos amide), 3 5-G butiru-4-hydroxy-benzyl FOSUFONETO-diethyl ester, 1, 3, and 5-trimethyl - 2, 4, and 6-tris (3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) benzene - Tris-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)- Isocyanurate, N and N' bis [ - ] [3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] hydrazine, Deca methylene dicarboxylic acid JISARICHI roil hydrazide, N, and N-JIBENZARU, N and N-screw (5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl) ROKISHI hydro SHINNATO 3 -> A tris (2, 4-G t-butylphenyl) FOSU fight, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, n-octadecyl-3-(3, 5-G butyl-4-hydroxy FENI) pro PIONETS, 2 and 2'-methylenebis - (4-methyl-6-t-butylphenol), 2-t-butyl-6-(3'-t-butyl-5'-methyl-2'-hydroxybenzyl)-4-methylphenyl acrylate, 4 and 4'-butylidenebis - (3-methyl-6-t-butylphenol) -> A 4 and 4'-thio screw (3-methyl-6-t-butylphenol), 1 and 3, 5-tris (4-t-butyl-3-hydroxy - 2, 6-dimethylbenzyl) isocyanurate, Tetrakis [methylene-3-(3, 5-G t-butyl-4'-hydroxyphenyl) propionate] methane, 3, -1, 1-dimethylethyl 2, 4, and 8, 9-screw [2-(3-t-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl) PUOPIONIROKISHI] tetraoxaspiro [10-] [5, 5] undecane, N, N'-diaryl-p-phenylene diamine, JIAURIRU -3, 3'-thiodipropionate, Dimyristyl -3, 3'-CHIOJIPUOPINETO, pentaerythritol-tetrakis (beta-laurylthio propionate), JITORIDESHIRU -3, 3'-thiodipropionate, 2-mercapto Benji MIDAZARU, A thiophenyl FOSU fight, a tris (2, 4-G t-butylphenyl) FOSU fight, Tetrakis (2, 4-G t-butylphenyl) -4, 4' biphenylene FOSUFONIGHT, 2-(5-methyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-[2-hydroxy-3 and 5-bis(alpha and alpha-dimethylbenzyl) phenyl]-2H-benzotriazol, 2-(3, 5-G t-butyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, 2-(3-t-butyl-5-methyl-2-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazole, 2-(3, 5-G t-amyl-2-hydroxyphenyl) benzotriazol, Pori - [6-(1,1,3,3-tetramethylbutyl) imino-1,3,5-triazine -2, 4-diyl], and [(2, 2, 6, and 6-tetramethyl-4-piperidyl) imino one] -> A 2-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxybenzyl)-2-n-butyl malonic acid screw (1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl), N and N'-bis(3-aminopropyl) ethylenediamine -2, a 4-screw [N-butyl-N-(1, 2, 2, 6, and 6-pentamethyl-4-piperidyl) amino]-6-chloro-1,3,5-triazine condensate, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-hydroxy-4-octoxybenzophenone, 2, and 2'-G hydroxy-4-methoxybenzophenone, 2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl) benzotriazol, 2-[2' hydroxy-3'-(3", 4", and 5", 6"-tetrahydro free-wheel-plate RIMIDO methyl)-5'-methylphenyl] benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl]-5-chlorobenzotriazole, 2-(2'-hydroxy-3', 5'-t-butylphenyl) benzotriazol -> 2-[2'-hydroxy-5'-t-octyl phenyl] benzotriazol, 2-[2'-hydroxy-3', 5'-G t-amyl phenyl] benzotriazol, 1, 2, 3-benzotriazol, tolyl triazole, a tolyl triazole amine salt, Toly triazole potassium salt, 3-(N-SARICHI roil) amino -1, 2, 4-triazole, 2, 4-G t-butylphenyl -3', 5'-G t-butyl-4'-hydroxy benzoate, NIKKERUJI A butyl dithiocarbamate, 1, and 1-screw-(4-hydroxyphenyl) SHIKIRU hexane, A styrene-ized phenol, N,N'-diphenyl-p-phenylene diamine, N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylene diamine, N-phenyl-N'-1, 3-dimethyl butyl-p-phenylene diamine, 2, 2, 4-trimethyl-1, a 2-dihydroquinoline polymer, 6-ethoxy -2, 2, 4-trimethyl-1, a 2-dihydroquinoline, Phenyl-1-naphthylamine, an alkylation diphenylamine, an octyl-ized diphenylamine, A 4 and 4'-(alpha and alpha-dimethylbenzyl) diphenylamine, p-(p-tosyl amide) diphenylamine, N and N'-G 2-naphthyl-p-phenylene diamine, N-phenyl-N'-(3-methoxy-2-hydroxypropyl)-P-phenylene diamine, 2,6-di-t-butyl-4-ethylphenol, 2, and 2'-methylenebis - (4-ethyl-6-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl-6-t-butylphenol), 2,5-di-tert-amylhydroquinone, 2-mercapto Benz imidazole, 2-mercapto Benz imidazole zinc salt, 2-mercaptoethyl Benz imidazole zinc salt, Diethyldithiocarbamic acid nickel, nickel dibutyldithiocarbamate, 1, 3-bis(dimethylaminopropyl)-2-thiourea, tributyl thiourea, a tris (nonylphenyl) FOSU fight, dilauryl thiodipropionate, a special wax, etc. are mentioned.

[0028] Although these antioxidants are used by one sort or two sorts or more if needed, the high synergistic effect is acquired according to concomitant use of a primary antioxidant and a secondary-acids-ized inhibitor. These antioxidants are stable in working temperature, and it is important for them to choose suitably in consideration of reactivity with the additive of magnetic powder, resin, and others. Moreover, 0.01 - 5 % of the weight is suitable for an addition to the total amount of magnetic powder and a binder. If the addition of an anti-oxidant exceeds 5% the fall of the slipping nature in a melting condition and the remarkable fall of the mechanical strength of a bond magnet are imitated, and it is not suitable at that of \*\*. Moreover, in 0.01% or less of addition, the antioxidizing effectiveness over binder resin hardly shows up.

[0029] In this invention, melt viscosity is reduced, and lubricant can be added in order to raise injection-molding nature. As usable lubricant, paraffin wax, a liquid paraffin, polyethylene wax, Ester wax, polyethylene wax, a polypropylene wax, Waxes, such as a ketone wax, cull NAUBA, and micro wax, stearic acid, Fatty acids, such as 12-oxy-stearic acid, a lauric acid, and a capric acid Zinc stearate, calcium stearate, barium stearate, Aluminum stearate, magnesium stearate, lithium stearate, Stearic acid strontium, a sodium stearate, a stearic acid potassium, Sodium oleate, lauric-acid zinc, lauric-acid calcium, lauric-acid barium, linolic acid zinc, linolic acid calcium, 2-ethyl HEKISOIN acid zinc, Benzoic-acid lead, PARATA challs butyl zinc benzoate, PARATA challs butyl benzoic-acid barium, Stearyl acid phosphite, magnesium stearyl acid phosphite, Aluminum stearyl acid phosphite, calcium stearyl acid phosphite, Zinc stearyl acid phosphite, barium stearyl acid phosphite, Metallic soap systems, such as zinc behenyl acid phosphite, octadecanamide, Oleic amide, an erucic-acid amide, a behenic acid amide, a palmitic-acid amide, Hydroxy octadecanamide, ethylene screw hydroxy octadecanamide, Methylenebis octadecanamide, ethylene screw octadecanamide, An ethylene screw isostearic acid amide, hexa methylenebis oleic amide, Hexa methylenebis oleic amide, a N-N'-dioleoyl adipic-acid amide, An N and N'-dioleoyl sebacic-acid amide, m-xylylene screw octadecanamide, An N and N'-diisostearyl isophthalic acid amide, an ethylene screw lauric-acid amide, Ethylene screw oleic amide, an ethylene VISCA pudding acid amide, an ethylene VISCA prill acid amide, A distearyl adipic-acid amide, a dioleoyl adipic-acid amide, N-stearyl octadecanamide, N-oleyl octadecanamide, N-stearyl erucic-acid amide, N-12 hydroxy stearyl octadecanamide, N-12 hydroxy stearyl oleic amide, Fatty-acid amides, such as methylol octadecanamide and a methylol behenic acid amide, An N-butyl-N'-stearyl urea and N-phenyl-N'-stearyl urea, An N-stearyl-N'-stearyl urea, a xylylene screw stearyl urea, A toluylene screw stearyl urea, a hexa methylenebis stearyl urea, Permutation ureas, such as a diphenylmethane screw stearyl urea and a diphenylmethane screw lauryl urea 2-ethylhexanoic acid cetyl, palm-oil-fatty-acid methyl, methyl laurate, Myristic-acid isopropyl, palmitic-acid isopropyl, palmitic-acid 2-ethylhexyl, Palm fatty-acid methyl, beef tallow fatty-acid methyl, Millis Chill acid octyldodecyl, Methyl stearate, butyl stearate, stearic acid 2-ethylhexyl, Stearic acid iso tridecyl, methyl caprate, methyl-myristate methyl oleate, Oleic acid isobutyl, oleic acid octyl, oleic acid lauryl, Oleic acid oleyl, myristic-acid Millis Chill, myristic-acid hexyldecyl, Stearic acid stearyl, oleic acid 2-ethylhexyl, oleic acid DESHIRU, Oleic acid octyldodecyl, behenic acid octyldodecyl, behenic acid behenyl, Erucic-acid octyldodecyl, oleic acid isobutyl, sorbitan monostearate, Fatty acid ester, such as sorbitan distearate, ethylene glycol, Alcohols, such as stearyl alcohol and behenyl alcohol, a polyethylene glycol, Fluorides, such as polysiloxanes, such as polyethers, such as a polypropylene glycol and a polytetramethylene glycol, silicone oil, and silicone grease, fluorine system oil, fluorine system grease, and fluorine-containing resin powder, etc. are mentioned. The mechanical strength of a bond magnet becomes remarkably small, and these lubricant stops the effectiveness of fluid improvement being small, one sort or when there are too few additions, and fitting practical use, although two or more sorts can be used, when many [ too ]. Therefore, 0.01 - 5 % of the weight of an addition is desirable to the total amount of magnetic powder and a binder.

[0030]

[Function] In case polycondensation polymer is heat-treated by the precise three-dimensions-polycondensation polymer of a silica being formed in a rare earth magnet powder front face and it gels to a silica, a coat is formed so that compressive stress may work to powder. Of course,

this pastes up oxidation resistance and corrosion resistance improvement firmly [ a coat ] to a particle, and omission of coating in the manufacture process of a resin bond magnet decrease sharply.

[0031] In case the surface area of a particle hardly changes but kneads with resin because the precise silica film has stuck and adhered, it works in favor of the dispersibility to resin, or a fluidity. Although coupling processing of a silane coupling agent etc. is also required to choose the optimal dispersibility to resin, since the silica film is uniform and smooth, the initial complement of a coupling agent can be lessened.

[0032]

[Example] To the [example 1] mixer, 2.5g spraying addition of 300g of Sm2Fe17N3 system magnetism powder of 3 micrometers of mean diameters and the ethyl silicate (n=5) was carried out, and it mixed for 1 minute among nitrogen gas. Then, pH carried out spraying addition of 1.08g of aqueous ammonia and the ethanol 3.24g mixed solution which were adjusted to 12, and was mixed for 1 minute among nitrogen gas with the mixer. The mixer used for this invention will not be asked especially if magnetic powder flows enough. After mixed distribution was completed, magnetic powder was picked out from the mixer, and it heat-treated for 30 minutes at 230 degrees C under reduced pressure, and the Sm2Fe17N3 system magnetism powder silica thin film was formed.

[0033] When surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was performed about the obtained magnetic powder by which silica covering was carried out, the peak was observed by the location of arbitration near 103.5eV, and it was in agreement with the bound energy which is Si2P of a silicon dioxide. It was checked that covering of a silica has accomplished to be sure by this method from this. When this powder was observed with the scanning electron microscope (SEM), there was no difference of the what nothing covers and the appearance which are shown in drawing 3 as show to drawing 2. Therefore, it is concluded that the silica which a particle-like silica was not observed by the particle front face of Sm2Fe17N3 magnetism powder, and was generated by the above-mentioned processing from this is formed the shape not of a particle but in the shape of [ uniform ] a thin film.

[0034] Moreover, when the BET adsorption method \*\*\*\* specific surface area of the obtained powder was measured, it was 0.7m2/g, and this was extent which is increasing 1.2 times to 0.6m2/g of the magnetic material before carrying out silica covering. That is, the increment in specific surface area is not so big an object by silica covering.

[0035] To 300g of magnetic powder obtained in the [example 2] example 1, spraying addition of 1.2g (gamma-aminopropyl triethoxysilane) of silane coupling agents, 0.6g of aqueous ammonia, and the ethanol 3.6g mixed solution was carried out, and it mixed for 1 minute among nitrogen gas with the mixer. Magnetic powder was taken out and 90 degrees C of magnetic powder with which the coupling agent film was formed on the silica film were obtained by heat-treating for 30 minutes under reduced pressure.

[0036] What added the Nylon 12 resin (polyamide resin) of 9 weight sections to the 100 weight sections, and mixed similarly the Sm2Fe17N3 system magnetism powder obtained in the [example 3-1] example 2 for 5 minutes was kneaded at 220 degrees C with the biaxial kneading machine, and the compound pellet was obtained.

[0037] Injection molding of this was carried out on orientation magnetic field 9kOe, a nozzle, and the conditions of 250 degrees C of cylinder temperatures, and the 10phix7t pillar-shaped bond magnet Plastic solid was acquired. When pulse magnetization of the acquired bond magnet Plastic solid was carried out by 25kOe after demagnetization and magnetic magnetic properties were measured using BH curve tracer, it had residual magnetization Br7500G, coercive force iHc11kOe, BH(max):13 M-G-Oe, and extremely excellent magnetic properties.

[0038] Moreover, this compound 30g was isolated preparatively, and as a result of applying a load (250 degrees C and 98.07 Ns) by JIS-K7210A with the melt flow measurement machine made from an Oriental energy machine and measuring a melt flow rate (M. F.R.), the high result of 107g /10min was shown.

[0039] Orientation shaping of the obtained compound was carried out with the magnetic field injection molding machine at the with an outer-diameter height [ 7mm height of 10mm ]

cylindrical shape. The Plastic solids and coercive force  $iH_c$  which were acquired were 10.7kOe(s).

[0040] The Nylon 12 resin (polyamide resin) of 9 weight sections is added for the Sm2Fe17N3 system magnetism powder obtained in the [example 3-2] example 2 to the 100 weight sections. Anti-oxidant N and an N-bis[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] hydrazine (Ciba-Geigy make) The 0.5 weight section, Lubricant m-xylene screw octadecanamide was mixed by the 0.5 weight section and the mixer for 5 minutes, it kneaded by 220-degreeC with the biaxial kneading machine, and the compound pellet was obtained.

[0041] It is the polyamide system elastomer (PEBAKKUSU (Toray Industries, Inc.)) of 9 weight sections to the 100 weight sections about the Sm2Fe17N3 system magnetism powder obtained in the example 2. The anti-oxidant N and an N-bis[3-(3, 5-G t-butyl-4-hydroxyphenyl) propionyl] hydrazine (Ciba-Geigy make) The 0.5 weight section, Lubricant m-xylene screw octadecanamide was mixed by the 0.5 weight section and the mixer for 5 minutes, it kneaded by 220-degreeC with the biaxial kneading machine, and the compound pellet was obtained.

[0042] The [example 1 of comparison] sodium silicate was dissolved in pure water, and the 14wt% sodium-silicate water solution was prepared. In 1l. of this water solution, 100g of Sm2Fe17N3 system magnetism powder with a mean particle diameter of 3 micrometers was agitated for 30 minutes, and 0.5l. was supplied, and ethanol was agitated for 30 minutes and filtered. Under reduced pressure, the obtained powder is drying for 2 hours, and obtained 80 degrees C of magnetic powder in which the sodium-silicate film was made to form.

[0043] When surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was performed about the obtained magnetic powder by which silica covering was carried out, the peak was observed by the location of arbitration near 103.0eV, and it was in agreement with the bound energy which is Si2P of a silicate. When this powder was observed by SEM, the silicate of an about 0.1-micrometer particle was observed in the particle front face of Sm2Fe17N3 magnetism powder. It was concluded that the particle-like silicate had covered with the above-mentioned processing from this.

[0044] Moreover, when the BET adsorption method \*\*\*\* specific surface area of the obtained powder is measured, it is 1.9m<sup>2</sup>/g, and this was increasing by 3.2 times to 0.6m<sup>2</sup>/g of the magnetic material before carrying out silica covering. That is, specific surface area increased sharply by silica covering by this approach.

[0045] The [example 2 of comparison] tetra-ethoxy silane was dissolved in isopropyl alcohol, and the 50wt% tetrapod ethoxy IRAN isopropyl alcohol solution was obtained. this solution — receiving — as an acid catalyst — a 0.3wt% nitric-acid water solution — 7wt(s)% — addition churning was carried out and it was left for 24 hours. This solution was diluted with isopropyl alcohol 20 times, and the surface treatment solution was obtained.

[0046] \*\*\*\*\* churning of the Sm2Fe17N3 system magnetism powder with a mean particle diameter of 3 micrometers was carried out at this surface treatment solution. After [ that ] carrying out the back fault and drying at a room temperature, the magnetic powder which carried out silica covering by heating at 250 degrees C under reduced pressure for 1 hour was obtained.

[0047] When surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was performed about the obtained magnetic powder by which silica covering was carried out, the peak was observed by the location of arbitration near 103.5eV, and it was in agreement with the bound energy which is silicon-dioxide Si2P. When this powder was observed by SEM, as shown in drawing 4, the silica of an about 0.1-micrometer particle was observed in the particle front face of Sm2Fe17N3 magnetism powder. The silica generated by the above-mentioned processing from this is [0048] concluded that the particle-like silica has covered. Moreover, when the BET adsorption method \*\*\*\* specific surface area of the obtained powder is measured, it is 1.3m<sup>2</sup>/g, and this was increasing by 2.2 times to 0.6m<sup>2</sup>/g of the magnetic material before carrying out silica covering. Since silica covering by this approach is a particle-like, it can be concluded that specific surface area increased sharply.

[0049] Processing by the silane coupling agent same to the Sm2Fe17N3 system magnetism powder obtained in the example 1 of the [example 3 of comparison] comparison as an example 2 was performed, and the compound pellet and the bond magnet were produced similarly.

[0050] The bond magnet was similarly produced using the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  magnetism powder which omits the [example 4 of comparison] silica coat, and processing by the silane coupling agent.

[0051] In order to investigate the thermal resistance of the obtained magnet, after predetermined carried out time amount heating at 100 degrees C among atmospheric air, it cooled to the room temperature and flux was measured. Aging of the relative flux when making the value before heating into 100% was shown in drawing 5. From this drawing, the magnetic powder which performed surface treatment of this invention is understood that stability with time is very high.

[0052] 2.5g spraying addition of 300g and the ethyl silicate ( $n=5$ ) was carried out, and the magnet powder ( $\text{Nd}_{13.5}\text{Fe}_{64.5}\text{Co}_{16}\text{B}_6$ ) as for which the NdFeB system quenching thin band by the melt spinning process with a particle diameter of 40-300 micrometers is ground and made to a [example 4] mixer was mixed for 1 minute among nitrogen gas. Then, pH carried out spraying addition of 1.08g of aqueous ammonia and the ethanol 3.24g mixed solution which were adjusted to 12, and was mixed for 1 minute among nitrogen gas with the mixer. After mixed distribution was completed, magnetic powder was picked out from the mixer, and it heat-treated for 30 minutes at 230 degrees C under reduced pressure, and the  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  system magnetism powder silica thin film was formed.

[0053] When surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was performed about the obtained magnetic powder by which silica covering was carried out, the peak was observed by the location of arbitration near 103.5eV, and it was in agreement with the bound energy which is silicon-dioxide  $\text{Si}_2\text{P}$ . From this, it was checked that covering of a silica has accomplished by this method. When this powder was observed by SEM, as shown in drawing 6, this did not have a particle photograph before silica covering shown in drawing 7, and an exterior difference. Therefore, it concludes that the particle of a magnetic powder particle front face is unrelated to a silica, and it is concluded that the silica generated by the above-mentioned processing is formed the shape not of a particle but in the shape of [uniform] a thin film.

[0054] Moreover, when the BET adsorption method \*\*\*\* specific surface area of the obtained powder is measured, it is  $0.45\text{m}^2/\text{g}$ , and this was increasing by 3.75 times to  $0.12\text{m}^2/\text{g}$  of the magnetic material before carrying out silica covering. Such an increment originates in the generated silica coat being a particle-like.

[0055] To 300g of magnetic powder obtained in the [example 5] example 4, spraying addition of 1.2g ( $\gamma$ -aminopropyl triethoxysilane) of silane coupling agents, 0.6g of aqueous ammonia, and the ethanol 3.6g mixed solution was carried out, and it mixed for 1 minute among nitrogen gas with the mixer. Magnetic powder was taken out and 90 degrees C of magnetic powder with which the coupling agent film was formed on the silica film were obtained by heat-treating for 30 minutes under reduced pressure.

[0056] [Example 6] The liquefied epoxy resin 2 weight section was mixed to the powder 100 weight section obtained next, and the 10phix7t Plastic solid was acquired by metal mold compression. Magnetic properties were measured after KYUA and magnetizing this Plastic solid. The result was residual magnetization  $\text{Br}:7.4\text{kG}$ , coercive force  $\text{iHc}:9.5\text{kOe}$ , and  $\text{BHmax}:11.5\text{MGOe}$ .

[0057] The [example 5 of comparison] sodium silicate was dissolved in pure water, and the 14wt% sodium-silicate water solution was prepared. In 1l. of this water solution, the 100g of the same  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  system magnet powder as having used it in the example 2 was agitated for 30 minutes, and 0.5l. of ethanol was supplied, it was agitated for 30 minutes, and was filtered. Under reduced pressure, the powder filtered and obtained is drying for 2 hours, and obtained 80 degrees C of magnetic powder in which the sodium-silicate film was made to form.

[0058] When surface analysis by XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) was performed about the obtained magnetic powder, the peak was observed by the location of arbitration near 103.0eV, and it was in agreement with the bound energy which is  $\text{Si}_2\text{P}$  of a silicate. When this powder was observed by SEM, as shown in drawing 8, many particles were observed by the clearance sections other than a magnetic particle, and, as for this, it was checked by XPS that it is a silicate. From this, it is concluded that the silicate generated by the above-mentioned processing is that with which the particle-like silicate is mixed or covered.

[0059] Processing by the silane coupling agent same to the NdFeB system magnetism powder obtained in the example 5 of the [example 6 of comparison] comparison as an example 5 was performed, and the compound pellet and the bond magnet were produced similarly.

[0060] The compound pellet and the bond magnet were produced similarly, without carrying out processing by the silane coupling agent to the NdFeB system magnetism powder obtained in the example 5 of the [example 7 of comparison] comparison.

[0061] The compound pellet and the bond magnet were similarly produced for the NdFeB system magnetism powder which omits the [example 8 of comparison] silica coat, and processing by the silane coupling agent.

[0062] In order to investigate the thermal resistance of the obtained magnet, after predetermined carried out time amount heating at 100 degrees C among atmospheric air, it cooled to the room temperature and flux was measured. Aging of the relative flux when making the value before heating into 100% was shown in drawing 9. From this drawing, the magnetic powder which performed surface treatment of this invention is understood that stability with time is very high.

[0063] Aging of weight when placing NdFeB system magnetism powder under a 200-degree C environment into atmospheric air at drawing 10 is shown. Compared with the example of a comparison, as for the magnetic powder of the example 5 of this invention, even the time is improved for thermal resistance.

[0064]

[Effect of the Invention] Even if it improves oxidation resistance, magnetic properties are not fallen, at the same time it will improve the oxidation resistance of rare earth magnetism powder if the surface treatment approach of the rare earth magnetism powder of this invention is followed as explained above. Moreover, the quality rare earth system magnetism powder which is not influenced by the environment of elevated-temperature high pressure at the time of kneading with resin etc. can be reached, and a bond magnet can be obtained.

---

[Translation done.]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The related Fig. of pH at the time of silica covering, and the magnetic properties of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> magnetism powder

[Drawing 2] The SEM photograph Fig. of the Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub> magnetism powder of this invention

[Drawing 3] The SEM photograph Fig. for the comparison of this invention

[Drawing 4] The SEM photograph Fig. for the comparison of this invention

[Drawing 5] The property Fig. showing the various silica coats to a magnetic material, and aging of flux

[Drawing 6] The SEM photograph Fig. of the NdFeB system magnetism powder of this invention

[Drawing 7] The SEM photograph Fig. for the comparison of this invention

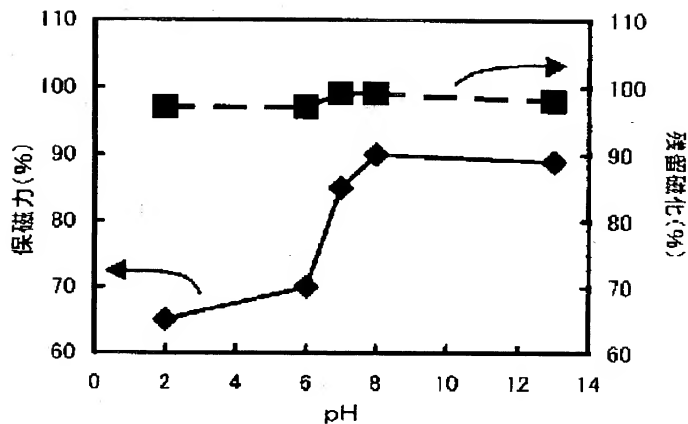
[Drawing 8] The SEM photograph Fig. for the comparison of this invention

[Drawing 9] The property Fig. showing the various silica coats to a magnetic material, and aging of flux

[Drawing 10] The property Fig. showing the various silica coats to a magnetic material, and aging of weight change

---

[Translation done.]

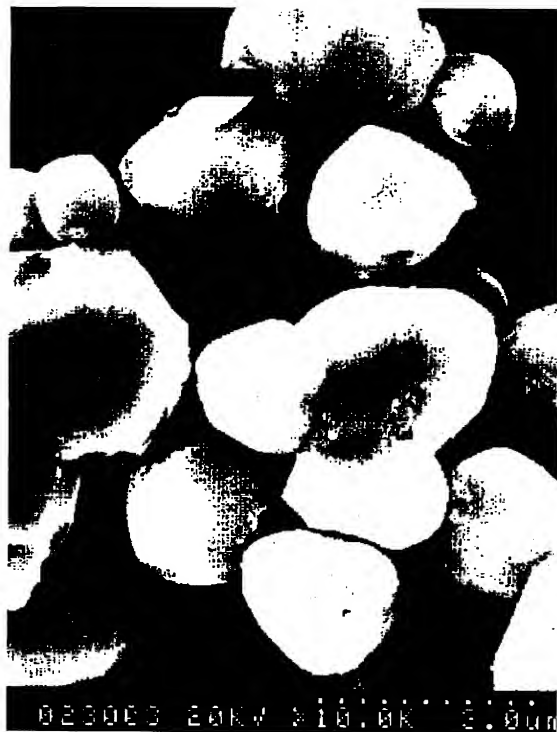


磁気特性とpHの関係

Drawing selection drawing 2



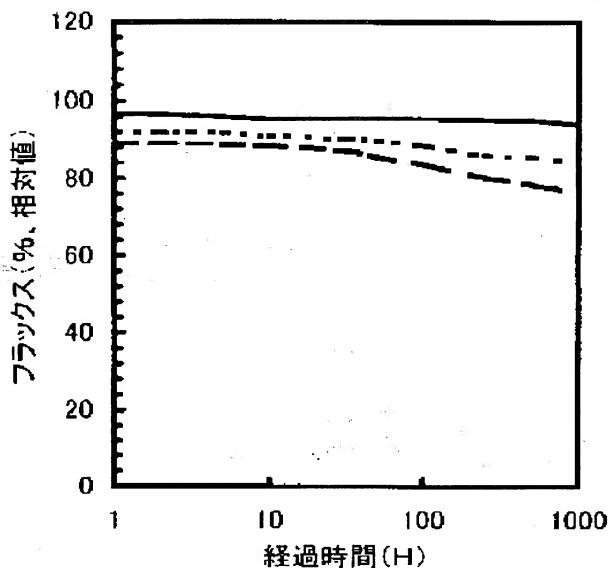
[Translation done.]





フラックスの経時変化  
Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>磁石

— 実施例3  
— 比較例4  
- - 比較例3





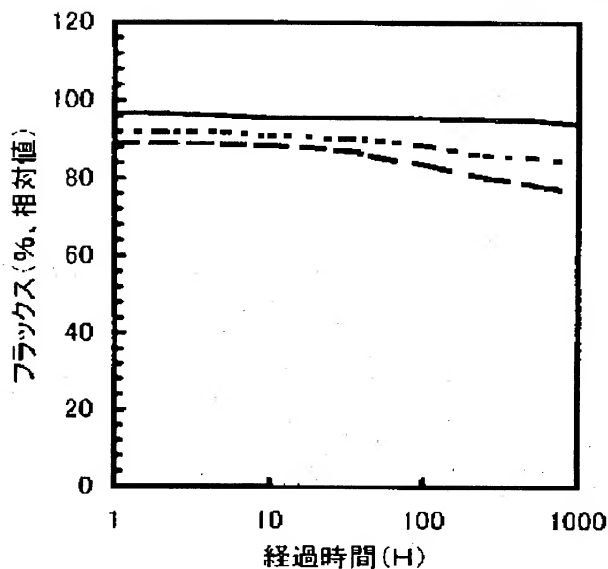






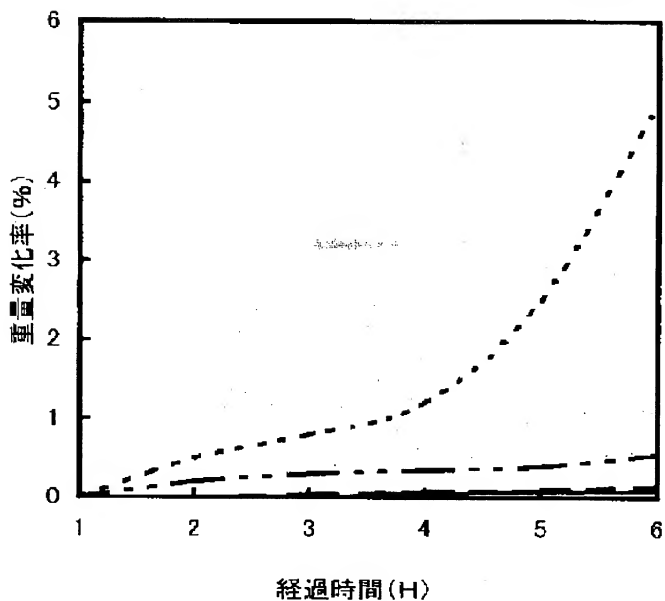
フラックスの経時変化  
Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>磁石

—— 実施例3  
—— 比較例4  
- - - 比較例3



酸化増量(大気中200°C)  
NdFeB粉末

—— 実施例5  
- - - 比較例8  
— · — 比較例6  
—— 比較例7



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-309802

(P2000-309802A)

(43) 公開日 平成12年11月7日 (2000. 11. 7)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

B 2 2 F 1/02

B 2 2 F 1/02

E

H 0 1 F 1/06

H 0 1 F 1/06

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-47802(P2000-47802)

(22) 出願日 平成12年2月24日 (2000. 2. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-52045

(32) 優先日 平成11年2月26日 (1999. 2. 26)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 林 正樹

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 久米 道也

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

学工業株式会社内

(72) 発明者 一ノ宮 敬治

徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化

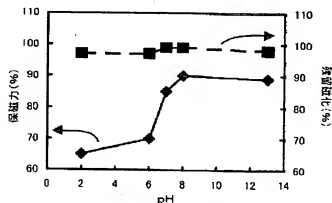
学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 希土類磁性粉末及びその表面処理方法並びにそれを用いた希土類ボンド磁石

## (57) 【要約】

【目的】 本発明は上述した問題を解決することを目的として成され、希土類磁性粉末の耐酸化性を改良すると同時に、耐酸化性を改良しても磁気特性を低下しない、また樹脂等との混練時の高温高压の環境に影響されない高品質な希土類磁性粉末を得ることを目的としている。

【構成】 組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類磁性粉末の表面にシリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末に塩基を触媒とするアルキルシリケートの加水分解から生成するシリカゾルを混合し、不活性雰囲気中で加熱を行うことを特徴とする希土類磁性粉末の表面処理法。



磁気特性とpHの関係

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の粒子表面に、アルキルシリケートが加水分解して得られるシリカ薄膜が付着していることを特徴とする希土類系磁性粉末。

【請求項2】 前記シリカ薄膜は0.01～3μmの範囲の厚みであることを特徴とする請求項1に記載の希土類系磁性粉末。

【請求項3】 前記シリカ薄膜に表面にシランカップリング剤が被覆されていることを特徴とする請求項1乃至2に記載の希土類系磁性粉末。

【請求項4】 前記磁性粉末を用いたことを特徴とする希土類磁石。

【請求項5】 組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の表面にシリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末に塩基を触媒とするアルキルシリケートの加水分解から生成するシリカゾルを混合し、不活性雰囲気中で加熱を行うことを特徴とする希土類系磁性粉末の表面処理法。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は希土類系磁性粉末の粒子表面にシリカの薄膜を形成することにより磁性粉末の耐酸化性を改良する技術に関する。

**【0002】**

【従来の技術】現在、高磁気特性を有する希土類磁石は、磁石の小量化、小片化を可能にし、それを組み込んだ通信機器、情報処理機器といったエレクトロニクス製品の小型化に欠くことのできない材料となっている。特に、希土類バンド磁石は優れた形状加工性を有し、薄肉微小への成形が可能であることからその使用量は益々増加の一途をたどっている。

【0003】代表的な希土類バンド磁石には、Sm-C系、Nd-Fe-B系、Sm-Fe-N系の磁性材料を使用し、これらはそれぞれ高い磁気特性を有している。ところが、これら希土類磁石は希土類元素を構成成分に含み、希土類元素は酸化されやすい元素であることから、基本的にそれを組成に含んだ希土類磁石は酸化されやすい。従って、実用性のある希土類バンド磁石を得るためには、基本的には耐酸化性を克服しなければならぬ。

【0004】このような希土類磁石に対して、特開平3-280404号公報には焼結磁石あるいはバンド磁石の表面に、テトラエトキシシランを用いたゾルゲル法によるシリカガラスを析出させる方法が開示されている。しかし、磁石成形品の表面にこのような特殊な被覆を行うことは、製造工程の複雑化及び製造コストの増大を招き得策ではない。これに対し特開昭62-152107号公報には、希土類磁性粉末そのものの粒子表面に、ケ

イ酸ナトリウム等のケイ酸塩により被覆する方法が、また、特開平2-265222号公報には、希土類磁性粉末の粒子表面に亜鉛金属およびシリカ粉を機械的に付着する方法が、特開平8-111306にはNdFeB系合金粉末表面にエチルシリケートを原料とするゾルゲル反応、又はプラズマ化学蒸着法により二酸化珪素の保護被膜を形成する方法が開示されている。

【0005】しかし、これらの方法から得られる保護膜は微粒子状であって、優れた耐酸化性を得るにはその隙間を詰めるために磁性粉末表面の保護膜を厚くしなければならず、その結果、磁性粉末本来の磁気特性を大幅に低下させてしまう。つまり、これらの技術では、耐酸化性と磁気特性がトレード・オフの関係となり、その点で十分に満足のものではない。また、たとえ粒子状で均一な被膜が形成されてもその後のバンド磁石作製時あるいはその原料のコンパウンド作製時の樹脂結合プロセスにおいて高温高压に磁性粉末は高温高压の環境にさらされ被膜が剥離してしまうことにより、その効果を発揮できないという問題があった。

**【0006】**

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は上述した問題を解決することを目的として成され、希土類系磁性粉末の耐酸化性を改良すると同時に、耐酸化性を改良しても磁気特性を低下しない、また樹脂等との混練時の高温高压の環境に影響されない高品質な希土類系磁性粉末を得ることを目的としている。

**【0007】**

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上述した課題を解決するためには、希土類磁性粉末の粒子表面に、耐酸化作用のある被覆物を従来の方法よりもさらに均一に被覆することによって解決できると考え、種々の被覆材料について鋭意検討したところ、エチルシリケートに代表されるアルキルシリケート（ケイ酸エステル化合物、シリコンアルコキシドともいう）を塩基性触媒下で加水分解したときに得られるシリカゾルを不活性雰囲気中で希土類磁性粉末に均一混合し、それを加熱することによって縮合を進行し、強固で緻密なコロイド状のシリカの薄膜が形成され、そのシリカ膜に著しい耐酸化性の効果があることを見いだした。

【0008】すなわち、本発明の希土類系磁性粉末は、希土類系磁性粉末の粒子表面に、アルキルシリケートが加水分解して得られるシリカが薄膜状に付着していることを特徴とする。

【0009】本発明の希土類磁性粉末の表面処理方法は、組成中に希土類元素を含有する合金または金属間化合物からなる希土類系磁性粉末の表面にシリカ被膜を形成する方法において、該磁性粉末に塩基を触媒とするアルキルシリケートの加水分解から生成するシリカゾルを混合し、不活性雰囲気中で加熱を行うことを特徴とする。

## 【0010】

【発明の実施の形態】本発明に使用するアルキルシリケートは、次のような一般式で示されるケイ酸エステルである。Si n O (n-1) (OR) (2n+2)、ここでRはアルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が使用できる。アルキル基は、特にコストが安価なこと、また、毒性がなく取り扱いが簡単なことからエチル基を使用したエチルシリケートが好ましく使用できる。また、nの値はアルキルシリケートの分子量に關係し、n=1~10の範囲のものが好ましく使用

量に關係し、nが10よりも大きくなると、緻密なシリカは得られにくくなる。

【0011】<アルキルシリケートの添加量>シリカ薄膜形成に必要とされるアルキルシリケートの添加量は、エチルシリケートの種類、磁性粉末の種類、形状、粒子径等にも依存するが、平均粒径1~10 μm希土類磁性粉末100重量部に對して、1~10重量部の範囲を添加することが好ましい。

【0012】<アルキルシリケートの加水分解と塩基性触媒>本発明の最も特徴的なのは、アルキルシリケートの加水分解を塩基性触媒中で行うことである。塩基性水溶液のアルキルシリケートの加水分解、縮合反応メカニズムは、酸性水溶液のそれと根本的に違うことが知られている。塩基性水溶液の場合、アルキルシリケートのアルコキシ基が同時に水酸基に置換される。そのため、Siからシロキサン結合が三次元的に成長し、凝縮した網目構造のシリカゾルが形成される。塩基性触媒としてアンモニア、アルカリ金属若しくはアルカリ土類金属の水酸化物、あるいは水酸化物が塩基性を呈する水酸化金属を使用することができるが、アンモニアは後の加熱工程ですべて揮発し残留しないことから最も好ましく使用できる。塩基性触媒下のアルキルシリケートの加水分解及び縮合反応は、広範囲で起こるが、本発明において特に水素イオン濃度(pH)が7.5以上の塩基性が好ましく、特に、8~13の範囲がより好ましい。

【0013】図1にSm2Fe17N3系磁性粉末にアルキルシリケートからの加水分解から生成するシリカを被覆する際のpHと耐熱性の関係を、磁性粉末の磁気特性に優劣から調べた。Sm2Fe17N3系磁性粉末は、酸化されると磁気特性は大幅に低下することが知られている。

【0014】この図より、pHが6以下では保磁力、残留磁化とも低いが、7.5以上では両特性とも大きく改善されている。ここで磁性粉末の磁気特性は、磁性粉末をパラフィンワックスと共にサンプリングに詰め、ドライヤーでパラフィンワックスを溶解させてから20 kOeの配向磁場でその磁化容易軸を揃え、着磁磁場40 kOeでパルス着磁し、最大磁場20 kOeのVSM(振動試料型磁力計)で磁気特性を測定した相対値である。

【0015】加水分解に添加する水は、アルキルシリ

ケートの加水分解に必要とされる理論量の0.1~3倍である。この範囲より少ないと、加水分解が緻密なシリカ薄膜が得られず、この範囲より多いと、希土類系の磁性粉末は酸化してしまう。従って、水の添加量は好ましくは0.5~2倍量であり、理論量の添加が最も好ましい。

【0016】加水分解時に、アンモニアと水の添加と共にアルコールを同時に加えてもよい。アルコールはアルキルシリケート中への水の分散性を高める界面活性剤の働きがある。

【0017】<磁性粉末とシリカゾルの混合>磁性粉末表面への処理剤の被覆は、高速せん断式のミキサ中で乾式で行う。被覆はシリカゾルの濡れ性だけに依存するのではなく、ミキサのせん断力を利用し、磁性粉末を強力に攪拌分散させつつ、磁性粉末粒子表面に均一にシリカゾルを塗りつける。この段階でシリカゾルをでぎるだけ均一にしかも一様に分散させることが後のシリカ膜の耐酸化性能に大きく影響する。

【0018】そのためには、エチルシリケートを予め磁性粉末に均一に分散被覆しておき、その後塩基性水溶液を添加して混合することにより均一な被覆が行うことができる。混合条件は攪拌速度、ミキサの容量、羽根の大きさ形状にも依存し、特定することは困難であるが、個々の系で全体が均一に混合されるように条件を設定すべきである。

【0019】<加熱処理>希土類磁性粉末の粒子表面に三次元網目構造をもつシリカ薄膜が形成されるが、加熱することにより残留するSiOHに重縮合反応させ安定化し、より強固なシリカ薄膜を形成する。この縮合に必要とされる処理温度は、60~250℃、好ましくは100~250℃である。

【0020】このようにして得られたシリカ薄膜は0.01~3 μmの範囲の厚みで被覆されると、磁気性能を損わず耐酸化性を向上することができる。

【0021】本発明では、磁性粉末と樹脂との濡れ性、磁石の強度を改善する目的でカップリング剤を使用することができる。カップリング剤は、樹脂の種類に合わせた選定する。

【0022】本発明に使用することが可能である。カップリング剤としてはγ-(2-アミノエチル) アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル) アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、N-β-(N-ビニルベンジルアミノエチル) γ-アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、ヘキサメチレンジシラザ

ン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、オクタデシル〔3-（トリメトキシシリル）プロピル〕アモニウムクロライド、 $\gamma$ -クロロプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス（ $\beta$ メトキシエトキシ）シラン、ビニルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル） $\gamma$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、オレイドプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、ポリエトキシジメチルシロキサン、ポリエトキシメチルシロキサン、ビス（トリメトキシシリルプロピル）アミン、ビス（3-トリエトキシシリルプロピル）テトラスルファン、 $\gamma$ -イソシアネートプロピルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、1,3,5-N-トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、1-ブチルカルバマートリアルコキシシラン、N-（1,3-ジメチルブチリデン）-3-（トリエトキシシリル）-1-プロパンアミン等のシランカップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリデシルベンゼンシルホニルチタネート、イソプロピル（N-アミノエチルアミノエチル）チタネート、イソプロピルトリス（ジオクタチルパイロホスフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジオクタチルホスファイト）チタネート、 $\gamma$ -テトラオクチルビス（トリオクチルホスファイト）チタネート、イソプロピルトリオクチルチタネート、イソプロピルトリオクチルホスフェート、イソプロピルジメタクリレートイソステアロイルチタネート、テトラオクチルビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ（2,2-ジアリールオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネート、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレンチタネート等のチタネート系カップリング剤、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等のアルミニウム系カップリング剤が挙げられる。これらのカップリング剤の少なくとも1種または2種以上を使用できる。添加量としては0.01重量%~10重量%である。0.01重量%以下ではカップリング剤の効果が小さく、10重量%以上では、希土類イオン粉末の凝集により、希土類磁性粉末、希土類磁石の磁性特性を低下させる。また、本発明

では希土類磁性粉末のシリカ薄膜とカップリング剤の反応性からシラン系カップリング剤が好ましい。

【0023】本発明では、希土類磁石のバインダーを目的として樹脂を使用し、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、エラストマー、熱可塑性エラストマー等の少なくとも1種または2種以上を使用できる。

【0024】熱可塑性樹脂としては、1,2-ナイロン、6,12-ナイロン、4,6-ナイロン、6,10-ナイロン、ナイロン6T、ナイロンMXD6、芳香族ナイロン、11-ナイロン、非晶質ナイロン、共重合ナイロン等のポリアミド系樹脂、ポリエチレン、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系樹脂エチレン系アイオマー樹脂等のアイオマー樹脂、エチレン・アクリル酸エチル共重合体等のEEA樹脂、アクリロニトリル・アクリルゴム・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・スチレン共重合樹脂、アクリロニトリル・ブタジエン・スチレン共重合体、アクリロニトリル・塩素化ポリエチレン・スチレン共重合体等のアクリロニトリル系樹脂、エチレン酢酸ビニルポリマー、エチレン・ビニルアルコール共重合樹脂等のポリビニル系樹脂、酢酸繊維素樹脂、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン・パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン・ヘキシルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体、ポリビニルデンフルオライド、ポリビニルフルオライド等のフッ素樹脂、ポリメタクリル酸メチル、エチレン・エチルアクリレート樹脂等のアクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、芳香族ポリエステル樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリサルホン、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアリレート、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニルスルフィド、ポリオキシベンジレン、ポリエーテルケトン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリアリールエーテルニトリル、ポリベンゾイミダール、ポリアラミド、ポリエステルアミド、全芳香族アミド、半芳香族アミド等の液晶樹脂といったエンジニアリングプラスチック、スーパーエンジニアリングプラスチック等の少なくとも1種または2種以上で使用できる。

【0025】熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アミド系特殊樹脂、エポキシ変性フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、キシレン樹脂、ユリア樹脂、メラニン樹脂、シリコン樹脂、アルキド樹脂、フラン樹脂、熱硬化性アクリル樹脂、熱硬化性フッ素樹脂等の少なくとも1種または2種以上で使用できる。

【0026】エラストマーとしては、天然ゴム、ニトリル・ブチルゴム、ポリイソプレンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、また、エステル系、特殊エステル系エーテル系、カプロラクトン系、アジペート系、カーボネート

系、ラクトン系等の熱可塑性ウレタンエラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、スチレン系系熱可塑性エラストマー、スチレン・ブタジエン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ニトリル系熱可塑性エラストマー、水添SBS系熱可塑性エラストマー、フッ素系熱可塑性エラストマーといった熱可塑性エラストマーの少なくとも1種または2種以上が使用できる。

【0027】本発明では混練および成形の際の熱履歴によるバインダー樹脂の劣化を防止する目的で酸化防止剤を添加できる。酸化防止剤としてはトリエチレンジクロールビスー [3- (3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6-ヘキサンジオールビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、2, 4-ビス-*n*-オクチルチオ-6- (4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチルアリノ)-1, 3, 5-トリアジン、ペンタエリスリチル-テトラキス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] 2, 2-チオ-*o*-ジエチレンビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2-チオビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、N, N'-ヘキサメチレンビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロキシナアミド)、3, 5-ジ-*n*-butyl-4-ヒドロキシベンジルフォスフォネート-ジエチルエステル、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) ペンゼン、トリス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -イソシアヌレート、N, N'-ビス [3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] ヒドラジン、デカメチレンジカルボン酸ジチロイルヒドラジド、N, N'-ジベンザール、N, N'-ビス (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシハイドロシナート、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、*n*-オクタデシル-3- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル) プロピオネート、2, 2'-メチレンビス (4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2-*t*-ブチル-6- (3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル) -4-メチルフェニルアクリレート、4, 4'-*o*-ブチレンジ-ビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール、4, 4'-チオビス (3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1, 3, 5-トリス (4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル) イソシアヌレート、テトラキス [メチレン-3- (3, 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタン、

3, 9-ビス [2- (3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル) プロピオニロキシ] -1, 1-ジメチルエチル) 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン, N, N'-ジアリル-*p*-フェニレンジアミン、ジアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピニエート、ペンタエリスリチル-テトラキス (β-ラウリルチオプロピオネート)、ジリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンジジミダザール、チオフェニルフォスファイト、トリス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) フォスファイト、テトラキス (2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル) -4, 4'-ビフェニレンフォスフォナイト、2- (5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) ペンゾトリアゾール、2- [2-ヒドロキシ-3, 5-ビス (α, α-ジメチルベンジル) フェニル] -2H-ベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-2-ヒドロキシフェニル) ペンゾトリアゾール、2- (3-*t*-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (3, 5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル) ペンゾトリアゾール、ポリ [6- (1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル) イミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイリ] { (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビバリル) イミノ} ]、2- (3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル) -2-*n*-ブチルマロン酸ビス (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビバリル)、N, N'-ビス (3-アミノプロピル) エチレンジアミン-2, 4-ビス [N-ベンゾ-N- (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビバリル) アミノ] -6-クロロ-1, 3, 5-トリアジン縮合物、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-*o*-ジ-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2- (2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル) ペンゾトリアゾール、2- [2'-ヒドロキシ-3'- (3', 4', 5', 6'-テトラハイドロフタリミドメチル) -5'-メチルフェニル] ペンゾトリアゾール、2- [2'-ヒドロキシ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル] -5-クロロベンゾトリアゾール、2- (2'-ヒドロキシ-3', 5'-*t*-ブチルフェニル) ペンゾトリアゾール、2- [2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミルフェニル] ペンゾトリアゾール、1, 2, 3-ペンゾトリアゾール、トリルトリアゾール、トリルトリアゾールアミン塩、トリルトリアゾールカリウム塩、3- (N-サリチロイル) アミノ-1, 2, 4-トリアゾール、2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ニッケルジ



ブチルジチオカーバメート、1, 1-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)シキルヘキサン、スチレン化フェノール、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-イソプロピル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-1, 3-ジメチルブチル-p-フェニレンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、フェニル-1-ナフチルアミン、アルキル化ジフェニルアミン、オクチル化ジフェニルアミン、4, 4'-( $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジメチルベンジル)ジフェニルアミン、p-(p-トルエンスルホンアミド)ジフェニルアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-N'-(3-メタロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)-p-フェニレンジアミン、2, 6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェノール、2, 4, 6-トリメチレン-ビス-(4-エチル-6-ブチルフェノール)、4, 4'-b-ブチリデンビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 5-ジ-t-アミルハイドロキノ-2-メルカプトベンツィミダゾール、2-メルカプトベンツィミダゾール亜鉛塩、2-メルカプトメチルベンツィミダゾール亜鉛塩、ジエチルジチオカルバミン酸ニッケル、ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル、1, 3-ビス(ジメチルアミノプロピル)-2-チオ尿素、トリブチルチオ尿素、トリス(ノニルフェニル)フォスファイト、チオジプロピオン酸ジラウリル、特殊ワックス等が挙げられる。

【0028】これらの酸化防止剤は必要に応じて1種または2種以上で用いられるが、一次酸化防止剤と二次酸化防止剤の併用によって高い相乗効果がえられる。これらの酸化防止剤は加工温度に於いて安定であり磁性粉末、樹脂その他の添加物との反応性を考慮して適宜選択することが重要である。また、添加量は、磁性粉末とバインダーの総量に対して0.01~5重量%が適当である。酸化防止剤の添加量が5%を越えると溶融状態における滑り性の低下およびポンド磁石の機械的強度の著しい低下をまねくので適当ではない。また、0.01%以下の添加量ではバインダー樹脂に対する酸化防止効果はほとんど現れない。

【0029】本発明では溶融粘度を低下させ、射出成形性を向上させる目的で滑剤を添加できる。使用可能な滑剤としてはパラフィンワックス、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、エステルワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、ケトンワックス、カルナウバ、マイクロワックス等のワックス類、ステアリン酸、1,2-オキシステアリン酸、ラウリン酸、カプリン酸等の脂肪酸類、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸ストロンチウム、ステアリン酸ナト

リウム、ステアリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウム、ラウリン酸バリウム、リノール酸亜鉛、リノール酸カルシウム、2-エチルヘキソイン酸亜鉛、安息香酸鉛、パラタシヤリブチル安息香酸亜鉛、パラタシヤリブチル安息香酸バリウム、ステアリン酸シッドホスファイト、マグネシウムステアリン酸シッドホスファイト、アルミニウムステアリン酸シッドホスファイト、カルシウムステアリン酸シッドホスファイト、ジンクスステアリン酸シッドホスファイト、バリウムステアリン酸シッドホスファイト、ジンクベヘニルアシッドホスファイト等の金属硫酸系、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、ペヘン酸アミド、パルミチン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N, N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N, N'-ジオレイルセバシン酸アミド、m-キシリレンビスステアリン酸アミド、N, N'-ジイソステアリン酸イソフタル酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスカブリン酸アミド、ジステアリンアジピン酸アミド、ジオレイルアジピン酸アミド、N-ステアリンステアリン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリンエルカ酸アミド、N-1,2-ヒドロキシステアリンステアリン酸アミド、N-1,2-ヒドロキシステアリンオレイン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールペヘン酸アミド等の脂肪酸アミド、N-ブチル-N'-ステアリン尿素、N-フェニル-N'-ステアリン尿素、N-ステアリン-N'-ステアリン尿素、キシリレンビスステアリン尿素、トルレンビスステアリン尿素、ヘキサメチレンビスステアリン尿素、ジフェニルメタンビスステアリン尿素、ジフェニルメタンビスラウリン尿素等の置換尿素類、2-エチルヘキサン酸セチル、ヤシ油脂肪酸メチル、ラウリン酸メチル、ミリスチン酸イソプロピル、パルミチン酸イソプロピル、パルミチン酸2-エチルヘキシル、パーム脂肪酸メチル、牛脂脂肪酸メチル、ミリスチン酸オクチルデシル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸2-エチルヘキシル、ステアリン酸イソトリデシル、カプリン酸メチル、ミリスチン酸メチルオレイン酸メチル、オレイン酸イソブチル、オレイン酸オクチル、オレイン酸ラウリル、オレイン酸オレイル、ミリスチン酸ミリスチル、ミリスチン酸ヘキシルデシル、ステアリン酸ステアリン、オレイン酸2-エチルヘキシル、オレイン酸デシル、オレイン酸オクチルデシル、ペヘン酸オクチルデシル、ペヘン酸セベニル、エルカ酸オクチルデシル、オレイン酸イソブチル、ソルビタンモノステアレ

ート、ソルビタンジステアレート等の脂肪酸エステル、エチレングリコール、ステアリルアルコール、ペヘニルアルコール等のアルコール類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテル類、シリコンオイル、シリコーングリース等のポリシロキサン類、弗素系オイル、弗素系グリース、含弗素樹脂粉末といった弗素化合物等が挙げられる。これらの滑剤は1種または2種以上使用できるが、添加量が少なすぎる場合は流動性向上の効果が小さく、また多すぎる場合はバインド磁石の機械的強度が著しく小さくなり実用に適さなくなる。従って、添加量は磁性粉末とバインダーの総量に対して0.01~5重量%が好ましい。

#### 【0030】

【作用】希土類磁石粉末表面にシリカの緻密な三次元的縮重合体が形成されることで縮重合体を熱処理してシリカにゲル化する際、粉末に対し圧縮応力が働くように皮膜が形成される。これは耐酸化性や耐食性の向上はもちろん、皮膜が粒子に強固に接着し、樹脂結合磁石の製造プロセス中におけるコーティングの脱落が激減する。

【0031】緻密なシリカ膜が密着して付着していることで、粒子の表面積がほとんど変化せず、樹脂と混練する際に樹脂への分散性や流動性に有利に働く。樹脂への最適な分散性を選んではシランカップリング剤等のカップリング処理も必要であるが、シリカ膜が均一で平滑であるため、カップリング剤の必要量は少なくなることができる。

#### 【0032】

【実施例】【実施例1】ミキサに、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末300g、エチルシリケート( $n=5$ )を2.5g噴霧添加して、窒素ガス中1分間混合した。その後、pHが1.2に調整されたアンモニア水1.08gとエタノール3.24gの混合溶液を噴霧添加し、ミキサで窒素ガス中1分間混合した。本発明に使用するミキサは磁性粉末が十分流動するものであれば特に問わない。混合分散が終了するとミキサから磁性粉末を取り出し、減圧下 $230^\circ\text{C}$ で30分間加熱処理し、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末シリカ薄膜が形成された。

【0033】得られたシリカ被覆された磁性粉末について、XPS(X線光電子分光法)による表面分析を行ったところ、任意の位置に103.5eV付近にピークが観測され、二酸化ケイ素の $\text{Si}2\text{P}$ の束縛エネルギーと一致した。このことから、本法で確かにシリカの被覆が成されていることが確認される。この粉末を走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したところ、図2に示すようであり、図3に示す何も被覆しないものと外観の差はなかった。従って、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 磁性粉末の粒子表面には粒子状のシリカを観察されず、このことから上記処理により生成したシリカは粒子状ではなく均一な薄膜状に形成されていると結論される。

【0034】また、得られた粉末のBET法による比表面積を測定したところ $0.7\text{m}^2/\text{g}$ であり、これはシリカ被覆する前の磁性材料の $0.6\text{m}^2/\text{g}$ に対し1.2倍増加している程度であった。すなわち、シリカ被覆により比表面積の増加はそれほど大きな物ではない。

【0035】【実施例2】実施例1で得られた磁性粉末300gに、シランカップリング剤(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン)1.2g、アンモニア水0.6gとエタノール3.6gの混合溶液を噴霧添加して、ミキサで窒素ガス中、1分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧下、 $90^\circ\text{C}$ 、30分間加熱処理することで、シリカ膜上にカップリング剤膜が形成された磁性粉末を得た。

【0036】【実施例3-1】実施例2で得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末を100重量部に9重量部のナイロン12樹脂(ポリアミド樹脂)を加え、同様に5分混合したものを2軸混練機により $220^\circ\text{C}$ で混練してコンパウンド・ペレットを得た。

【0037】これを配向磁場9kOe、ノズル及びシリンドラ温度 $250^\circ\text{C}$ の条件で射出成形し、 $10\phi\times 7\text{t}$ の柱状ボンド磁石成形体を得た。得られた磁石成形体を脱磁後 $25\text{kOe}$ でパルス着磁して磁石の磁気特性をBHカーブトレーサを用いて測定したところ、残留磁化Br:7500G、保磁力 $iH_c$ :11kOe、BH(max): $13\text{M}\cdot\text{G}\cdot\text{Oe}$ と極めて優れた磁気特性を有していた。

【0038】また、このコンパウンド30gを分取し、東洋精機製メルトフロー測定機にてJIS-K7210Aにより $250^\circ\text{C}$ 、98.07Nの荷重をかけメルトフローレート(M.F.R.)を測定した結果、 $10.7\text{g}/10\text{min}$ という高い結果を示した。

【0039】得られたコンパウンドを、磁場射出成形機で外径10mm高さ7mmの円柱形に配向成形した。得られた成形体、保磁力 $iH_c$ は10.7kOeであった。

【0040】【実施例3-2】実施例2で得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末を100重量部に9重量部のナイロン12樹脂(ポリアミド樹脂)を加え、酸化防止剤N,N-ビス{3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン}ヒドラジン(チバガイギー製)を0.5重量部、滑剤m-キシリレンビスステアリン酸アミドを0.5重量部、ミキサーで5分混合し、2軸混練機により $220^\circ\text{C}$ で混練してコンパウンド・ペレットを得た。

【0041】実施例2で得られた $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ 系磁性粉末を100重量部に9重量部のポリアミド系エラストマー(ヘンックス(東レ(株))、酸化防止剤N,N-ビス{3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン}ヒドラジン(チバガイギー製)を0.5重量部、滑剤m-キシリレンビスステア

リン酸アミドを0.5重量部、ミキサーで5分混合し、2軸混練機により220℃で混練してコンパウンド・ペレットを得た。

【0042】【比較例1】ケイ酸ナトリウムを純水に溶解させ、14wt%ケイ酸ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液1リットル中で、平均粒径3μmのSm2Fe17N3系磁性粉末100gを30分間攪拌し、エタノールを0.5リットル投入して30分間攪拌し過した。得られた粉末は、減圧下、80℃、2時間乾燥することで、ケイ酸ナトリウム膜を形成させた磁性粉末を得た。

【0043】得られたシリカ被覆された磁性粉末について、XPS(X線光電子分光法)による表面分析を行ったところ、任意の位置に103.0eV付近にピークが観測され、ケイ酸塩のSi2Pの束縛エネルギーと一致した。この粉末をSEMで観察したところ、Sm2Fe17N3磁性粉末の粒子表面には0.1μm程度の微粒子のケイ酸塩が観察された。このことから上記処理により粒子状のケイ酸塩が被覆していると結論された。

【0044】また、得られた粉末のBET法による比表面積を測定したところ1.9m<sup>2</sup>/gであり、これはシリカ被覆する前の磁性材料の0.6m<sup>2</sup>/gに対し3.2倍に増加していた。すなわち、この方法によるシリカ被覆により、比表面積は大幅に増加した。

【0045】【比較例2】テトラエトキシシランをイソプロピルアルコールに溶解して、50wt%テトラエトキシシラン-イソプロピルアルコール溶液を得た。この溶液に対して、酸触媒として、0.3wt%の硝酸水溶液を7wt%添加攪拌し24時間放置された。この溶液をイソプロピルアルコールで20倍に希釈し表面処理溶液を得た。

【0046】この表面処理溶液に、平均粒径3μmのSm2Fe17N3系磁性粉末を浸漬し攪拌した。その後ろ過して室温で乾燥した後、減圧下250℃で1時間加熱することでシリカ被覆した磁性粉末を得た。

【0047】得られたシリカ被覆された磁性粉末について、XPS(X線光電子分光法)による表面分析を行ったところ、任意の位置に103.5eV付近にピークが観測され、二酸化ケイ素Si2Pの束縛エネルギーと一致した。この粉末をSEMで観察したところ、図4に示すように、Sm2Fe17N3磁性粉末の粒子表面には0.1μm程度の微粒子のシリカが観察された。このことから上記処理により生成したシリカは粒子状のシリカが被覆していると結論される

【0048】また、得られた粉末のBET法による比表面積を測定したところ1.3m<sup>2</sup>/gであり、これはシリカ被覆する前の磁性材料の0.6m<sup>2</sup>/gに対し2.2倍に増加していた。この方法によるシリカ被覆は粒子状であるため比表面積は大幅に増加したと結論できる。

【0049】【比較例3】比較例1で得られたSm2Fe17N3系磁性粉末に実施例2と同様のシランカップリ

ング剤による処理を行い、同様にしてコンパウンドペレット、バンド磁石を作製した。

【0050】【比較例4】シリカ被膜もシランカップリング剤による処理も行っていないSm2Fe17N3磁性粉末を用いて同様バンド磁石を作製した。

【0051】得られた磁石の耐熱性を調べるために、大気中100℃で所定の時間加熱した後、室温に冷却してフラックスを測定した。加熱前の値を100%としたときの相対フラックスの経時変化を図5に示した。この図より、本発明の表面処理を施した磁性粉末は経時的安定性が極めて高いことが分かる。

【0052】【実施例4】ミキサに、粒子径40~300μmのメルトスピニング法によるNdFeB系急冷帯を粉砕してできる磁石粉末(Nd13.5Fe64.5Co16B6)を300g、エチルシリケート(n=5)を2.5g噴霧添加して、窒素ガス中1分間混合した。その後、pHが12に調整されたアンモニア水1.08gとエタノール3.24gの混合溶液を噴霧添加し、ミキサで窒素ガス中1分間混合した。混合分散が終了するとミキサから磁性粉末を取り出し、減圧下230℃で30分間加熱処理し、Nd2Fe14B系磁性粉末シリカ薄膜が形成された。

【0053】得られたシリカ被覆された磁性粉末について、XPS(X線光電子分光法)による表面分析を行ったところ、任意の位置に103.5eV付近にピークが観測され、二酸化ケイ素Si2Pの束縛エネルギーと一致した。このことから、本法でシリカの被覆が成されていることが確認された。この粉末をSEMで観察したところ、図6に示すようであり、これは図7に示すシリカ被覆前の粒子写真と外観上の差がなかった。従って、磁性粉末粒子表面の微粒子はシリカとは無関係であると結論され、上記処理により生成したシリカは粒子状ではなく均一な薄膜状に形成されていると結論される。

【0054】また、得られた粉末のBET法による比表面積を測定したところ0.45m<sup>2</sup>/gであり、これはシリカ被覆する前の磁性材料の0.12m<sup>2</sup>/gに対し3.75倍に増加していた。このような増加は、生成したシリカ被膜が粒子状であることに起因する。

【0055】【実施例5】実施例4で得られた磁性粉末300gに、シランカップリング剤(γ-アミノプロピルトリエトキシシラン)1.2g、アンモニア水0.6gとエタノール3.6gの混合溶液を噴霧添加して、ミキサで窒素ガス中、1分間混合した。磁性粉末を取り出し、減圧下、90℃、30分間加熱処理することで、シリカ膜上にカップリング剤膜が形成された磁性粉末を得た。

【0056】【実施例6】次に得られた粉末100重量部に対し液状エポキシ樹脂2重量部を混合し、金型圧縮にて10φ×7tの成形体を得た。この成形体をキュア一および着磁した後、磁気特性を測定した。その結果は

残留磁化  $B_r$ : 7.4 kG、保磁力  $H_c$ : 9.5 kOe、 $BH_{max}$ : 11.5 MGOeであった。

【0057】〔比較例5〕ケイ酸ナトリウムを純水に溶解させ、14wt%ケイ酸ナトリウム水溶液を調製した。この水溶液1リットル中で、実施例2で使ったのと同じNdFeB系磁石粉末100gを30分間攪拌し、エタノールを0.5リットル投入して30分間攪拌し、濾過した。ろ過して得られた粉末は、減圧下、80℃、2時間乾燥することで、ケイ酸ナトリウム膜を形成させた磁性粉末を得た。

【0058】得られた磁性粉末について、XPS（X線光電子分光法）による表面分析を行ったところ、任意の位置に103.0eV付近にピークが観測され、ケイ酸塩のSi2Pの束縛エネルギーと一致した。この粉末をSEMで観察したところ、図8に示すように磁性粒子以外の隙間部に多くの微粒子が観察され、これはXPSによりケイ酸塩であることが確認された。このことから、上記処理により生成したケイ酸塩は、粒子状のケイ酸塩が混合あるいは被覆されているものであると結論される。

【0059】〔比較例6〕比較例5で得られたNdFeB系磁性粉末に実施例5と同様のシランカップリング剤による処理を行い、同様にしてコンパウンドペレット、ボンド磁石を作製した。

【0060】〔比較例7〕比較例5で得られたNdFeB系磁性粉末にシランカップリング剤による処理をせずに、同様にしてコンパウンドペレット、ボンド磁石を作製した。

【0061】〔比較例8〕シリカ被膜もシランカップリング剤による処理も行っていないNdFeB系磁性粉末と同様にしてコンパウンドペレット、ボンド磁石を作製した。

【0062】得られた磁石の耐熱性を調べるために、大\*

\* 気中100℃で所定の時間加熱した後、室温に冷却してフラックスを測定した。加熱前の値を100%としたときの相対フラックスの経時変化を図9に示した。この図より、本発明の表面処理を施した磁性粉末は経時的安定性が極めて高いことが分かる。

【0063】図10にNdFeB系磁性粉末を大気中に200℃の環境下に置いたときの、重量の経時変化を示す。本発明の実施例5の磁性粉末は比較例に比べると、耐熱性が際だって改良されている。

10 【0064】  
【発明の効果】以上説明したように、本発明の希土類磁性粉末の表面処理方法に従うと、希土類磁性粉末の耐酸化性を改良すると同時に、耐酸化性を改良しても磁気特性を低下しない。また樹脂等との混練時の高温高压の環境に影響されない高品質な希土類系磁性粉末を及びボンド磁石を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】シリカ被覆時のpHとSm2Fe17N3磁性粉末の磁気特性の関係図

20 【図2】本発明のSm2Fe17N3磁性粉末のSEM写真図

【図3】本発明の比較のためのSEM写真図

【図4】本発明の比較のためのSEM写真図

【図5】磁性材料への種々のシリカ被膜とフラックスの経時変化を示す特性図

【図6】本発明のNdFeB系磁性粉末のSEM写真図

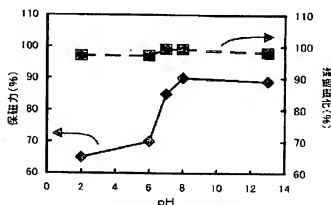
【図7】本発明の比較のためのSEM写真図

【図8】本発明の比較のためのSEM写真図

【図9】磁性材料への種々のシリカ被膜とフラックスの経時変化を示す特性図

【図10】磁性材料への種々のシリカ被膜と重量変化の経時変化を示す特性図

【図1】



磁気特性とpHの関係

【図2】



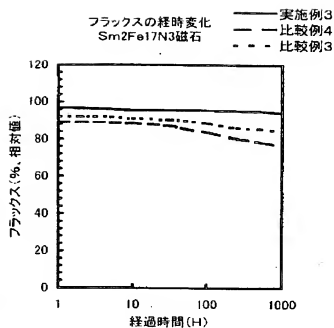
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】



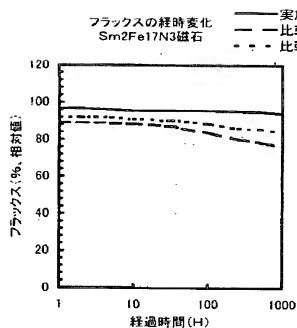
【図7】



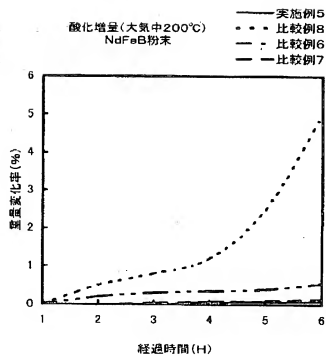
【図8】



【図9】



【図10】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-309802

(43)Date of publication of application : 07.11.2000

(51)Int.Cl.

B22F 1/02

H01F 1/06

(21)Application number : 2000-047802

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 24.02.2000

(72)Inventor : HAYASHI MASAKI  
KUME MICHIO  
ICHINOMIYA TAKAHARU

(30)Priority

Priority number : 11052045

Priority date : 26.02.1999

Priority country : JP

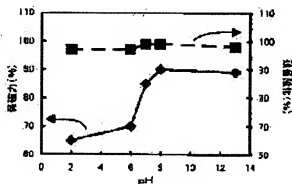
**(54) RARE EARTH MAGNETIC POWDER, METHOD FOR SURFACE TREATMENT OF THE SAME AND RARE EARTH BOND MAGNET USING THE SAME**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain rare earth magnetic powder of high quality improved in oxidation resistance, simultaneously free from deterioration in magnetic properties even in the case of the improvement of the oxidation resistance and free from being influenced by the environment of high temp.-high pressure at the time of kneading it with a resin, or the like.

**SOLUTION:** In a method in which a silica coating thin film is formed on the surface of rare earth magnetic powder composed of an alloy or an intermetallic compd. contg. rare earth elements in the compsn., the magnetic powder is mixed with a silica sol produced from the hydrolysis of an alkyl silicate with a base as a catalyst, and this mixture is heated in an inert atmosphere.

Desirably, the thickness of the silica thin film lies in the range of 0.01 to 3  $\mu\text{m}$ .



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

20.01.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3719492

[Date of registration]

16.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Rare earth system magnetism powder characterized by the silica thin film with which alkyl silicate is obtained by hydrolyzing on the particle front face of the rare earth system magnetism powder which consists of the alloy or intermetallic compound which contains rare earth elements during a presentation having adhered.

[Claim 2] Said silica thin film is rare earth system magnetism powder according to claim 1 characterized by being the thickness of the range of 0.01-3 micrometers.

[Claim 3] Rare earth system magnetism powder according to claim 1 to 2 characterized by the silane coupling agent being covered by the front face at said silica thin film.

[Claim 4] The rare earth magnet characterized by using said magnetic powder.

[Claim 5] The surface treatment method of the rare earth system magnetism powder characterized by mixing the silica sol generated in the approach of forming a silica coat in the front face of the rare earth system magnetism powder which consists of the alloy or intermetallic compound which contains rare earth elements during a presentation from hydrolysis of the alkyl silicate which makes a base a catalyst at this magnetic powder, and heating in an inert atmosphere.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the steel plate pretreatment approach that welding and fusing can be performed, without producing a defect, where a zinc primer is painted.

[0002]

[Description of the Prior Art] In order to prevent the processing and rust generating during an assembly period conventionally on the occasion of construction of iron structural steelworks, such as a vessel, a bridge, a tank, and a plant, the temporary-rust-prevention primer and the so-called zinc primer are beforehand painted on the steel front face in the steel plate side.

[0003] There is an inorganic system which uses as a coat formation component the organic system and ORGANO silicate which use an epoxy resin etc. as a coat formation component, and its initial condensate of hydrolysis in a zinc primer, and the inorganic system with few welding / fusing defects at the time of a processing assembly is used especially suitably. However, the problem of heat deterioration was not necessarily solved for the zinc primer of an inorganic system, either, and the problem of \*\*, such as paint film burning of welding / fusing section circumference and crack separation, still exists. Since the zincy melting point is lower than the iron melting point as for this, it evaporates easily at the time of hyperthermal work, and it is because paint film pores, such as a bit and a blowhole, are generated. For this reason, when there are many especially contents of zinc dust, it is obliged to the activity which removes a zinc primer at the front at the time of welding and fusing.

[0004]

[Means for Solving the Problem] this invention persons came to complete header this invention for welding and fusing being attained by painting the zinc primer containing zinc dust with small particle diameter so that it may become a thin film, without producing a defect, also where a zinc primer is painted, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned problem should be solved.

[0005] That is, this invention offers the steel plate pretreatment approach which paints and becomes a steel plate side so that it may become the range of 4-9 micrometers by desiccation thickness about the zinc primer constituent which contains (A) silicon system inorganic binder and zinc dust with a (B) mean particle diameter of 5 micrometers or less as a principal component.

[0006]

[Embodiment of the Invention] The zinc primer constituent used in this invention contains a silicon system inorganic binder (A) and zinc dust (B) with a mean particle diameter of 5 micrometers or less as a principal component.

[0007] The above-mentioned silicon system inorganic binder (A) Tetra-alkoxy silicate, alkyl thoria RUKOKISHI silicate, The initial condensate of hydrolysis to which the condensation reaction of dialkyl dialkoxo silicate, these partial condensation products, and/or them was carried out under existence of water and an acid catalyst can be used. As tetra-alkoxy silicate, for example Tetramethoxy silicate, Tetra-ethoxy silicate, tetra-propoxy silicate, tetra-isopropoxy silicate, Tetra-butoxy silicate, tetrapod iso butoxy silicate, ethyl silicate 40 (product made from

Japanese KORUKO-TO), etc. are mentioned. As alkyl thoria RUKOKISHI silicate For example, methyl trimethoxy silicate, MECHIRUTORI ethoxy silicate, Methyl tripropoxy silicate, ethyl trimethoxy silicate, ECHIRUTORI ethoxy silicate, etc. are mentioned. As dialkyl dialkoxy silicate For example, dimethyl dimethoxy silicate, dimethyl diethoxy silicate, diethyl dimethoxy silicate, diethyl diethoxy silicate, etc. are mentioned. These are independent, or two or more sorts can use them, mixing. Moreover, moisture powder type colloidal silica and solvent distributed colloidal silica may be used together to the above-mentioned silicate.

[0008] Moreover, as a binder component, metal alkoxides other than silicon, metal colloid, polyvinyl alcohol resin, etc. may be mixed and used for the above-mentioned silicon system inorganic binder if needed.

[0009] As the above-mentioned zinc dust (B), if it is 5 micrometers or less in mean particle diameter, especially, it can be used without a limit and a spherical particle, a flat-like particle with an average major axis of 5 micrometers or less, etc. will be mentioned mostly. If the mean particle diameter of this zinc dust (B) exceeds 5 micrometers, since it will become difficult to use the paint film obtained as a uniform thin film, it is not desirable. The loadings of this zinc dust (B) are coating solid content conversion, and 65 - 85% of the weight of within the limits is preferably suitable for them 50 to 90% of the weight. Since a paint film will become weak if the rust-proofing nature of the paint film from which the loadings of this zinc dust (B) are obtained at less than 50 % of the weight is inferior and it exceeds 90 % of the weight, it is not desirable.

[0010] It responds to the above-mentioned zinc primer constituent at the need. As pigment components other than the above An extender, a usual rust preventive pigment, and a usual color pigment can be used. For example, talc, A mica, a barium sulfate, titanium oxide, Linn-ized iron, MIO, a lead cyanamide, Zinc chromate, phosphoric-acid zinc, calcium phosphate, metaboric acid barium, Molybdic-acid zinc, molybdic-acid aluminum, red ochre, a cyanine system color pigment, carbon black, etc. are mentioned, and the ingredient further used for coating of electrodes, such as silica powder, rutile powder, and zircon powder, can also be used. Also about these pigments, it is usually desirable for mean particle diameter to be 5 micrometers or less from the point which forms a uniform thin film.

[0011] The usual additives for coatings, such as an organic solvent, a sedimentation inhibitor, a dripping stop agent, a wetting agent, a reaction accelerator, and an adhesive grant agent, may be further blended with a zinc primer constituent suitably if needed.

[0012] The above-mentioned zinc primer constituent can save the liquefied component which can adjust according to a conventional method, for example, contains a binder component, and the powder component containing zinc dust in another container, and can mix both just before use.

[0013] It paints and this invention approach becomes a steel plate side so that it may be set to 4-9 micrometers by desiccation thickness in the zinc primer constituent obtained as above-mentioned. Since welding and fusing nature are inferior when this thickness is inferior in film formation nature and anti-corrosiveness and exceeds 9 micrometers in less than 4 micrometers, it is not desirable. As for a steel plate side, it is desirable to remove rust, a scale, etc. Well-known means, such as an air spray, airless spray, and a brush, can perform paint of the above-mentioned zinc primer constituent conventionally.

[0014] It is suitable that a finishing agent is applied on it after painting the above-mentioned zinc primer constituent from the point of rust-proofing nature by this invention approach. As a finishing agent, a well-known thing is [ that there is especially no limit ] especially usable conventionally, and the finishing agent of a chromate system is suitable.

[0015] As a chromate system finishing agent, spreading mold chromate treatment liquid is mainly mentioned, a silica particle is added further and, specifically, the water-soluble organic macromolecule resin containing a carboxyl group and the thing which it comes to adjust to pH 2.0-3.5 can be used for the processing liquid which uses the water-soluble chromium compound of 1 - 100 g/L, and the sulfuric acid of 0.2 - 20 g/L as a principal component by chromium metal conversion. 20 - 40% of the weight of the range may be preferably suitable for this processing liquid 50 or less % of the weight, and the content of the chromium in a total chrome may be what added fluorine acid, the metal ion of optimum dose, for example, Zn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, etc. and other

mineral acids, for example, a phosphoric acid, etc. to this if needed. As for this organic macromolecule resin, it is desirable that it is within the limits of mean molecular weights 1,000-500,000, for example, vinyl butyral resin, acrylic resin, etc. are mentioned and 5-15% of the weight of within the limits is usually suitable for the addition to the solid content in processing liquid at resin solid content. Although there are a dry type silica (fumed silica) and a wet silica (a silica sol, colloidal silica) in this silica particle, a dry type silica with few silanol groups can use it for a particle front face suitably. It is appropriate for the addition of this silica particle to choose so that it may become within the limits of 30/70-50/50 by the weight ratio to the amount of total chromes.

[0016] Well-known means, such as an air spray, airless spray, and a brush, can perform the method of application of the above-mentioned finishing agent conventionally, and about [200-400mg/m<sup>2</sup>] two are suitable for the coverage.

[0017] It is suitable from the point of welding and fusing nature that the sum total thickness (desiccation thickness) of said zinc primer layer and the above-mentioned surface treatment agent layer is 10 micrometers or less in this invention.

[0018]

[Example] Hereafter, an example is given and this invention is further explained to a detail. The "section" and "%", the "weight section" and "% of the weight" are meant, respectively.

[0019] The "ethyl silicate 40" (product made from Japanese KORUKO-TO) 100 section, the "Snow tex ST-0-33" (Nissan Chemical Industries, Ltd. make, SiO<sub>2</sub> 33% of moisture powder type colloidal silica) 20 section, and the ethanol 180 section were put into the example of manufacture 1 reaction container of a silicon system inorganic binder, it kept at 40 degrees C, and the 2-N hydrochloric-acid 0.4 section was dropped over 1 hour, stirring. After dropping termination, keeping at 40 degrees C, stirring was continued for 1 hour and the binder (A-1) (20% of solid content) was obtained.

[0020] The "ethyl silicate 40" (product made from Japanese KORUKO-TO) 100 section, the water 10 section, and the ethanol 130 section were put into the example of manufacture 2 reaction container, it kept at 40 degrees C, and the 2-N hydrochloric-acid 0.5 section was dropped over 1 hour, stirring. After dropping termination, keeping at 40 degrees C, stirring was continued for 1 hour and the binder (A-2) (20% of solid content) was obtained.

[0021] Each component shown in the binder obtained by the creation above of a zinc primer in Table 1 was blended, mixing and stirring of were done, and each zinc primer a-k was obtained. - (notes 1) (notes 11) of front Naka is as follows.

"LS-2" Mitsui Mining & Smelting coating chemical-industry company make, zinc dust, mean particle diameter of 3.5 micrometers (notes 2) "LS-4" : The Mitsui Mining & Smelting coating chemical-industry company make, (Note 1) Zinc dust, mean particle diameter of 4.2 micrometers (notes 3) "LS-6" : The Mitsui Mining & Smelting coating chemical-industry company make, Zinc dust, mean particle diameter of 6.5 micrometers (notes 4) "#F" : The Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make, Zinc dust, mean particle diameter of 3.8 micrometers (notes 5) "#1" : The Sakai Chemical Industry Co., Ltd. make, Zinc dust, mean particle diameter of 5.0 micrometers (notes 6) "F-3000" : Made in Honjo Chemical, Zinc dust, mean particle diameter of 3.7 micrometers (notes 7) "F-500" : Made in Honjo Chemical, Zinc dust, mean-particle-diameter rutile powder of 7.5 micrometers (notes 8) : KINTEIMA tex company make, Mean-particle-diameter [ of 10.0 micrometers (notes 9) ] detailed rutile powder: KINTEIMA tex company make, mean-particle-diameter silica powder: Takehara chemistry company make and mean-particle-diameter [ of 5.9 micrometers (notes 11) ] detailed silica powder: Takehara chemistry company make, mean particle diameter of 4.1 micrometers [0022] of 1.0 micrometers (notes 10) [Table 1]

ソングラマー	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
A-1		40	40	40	40	40	40	40	40		35
A-2	40									40	
LS-2 (注1)	60		30	40							
LS-4 (注2)									35		
LS-6 (注3)							40	35			65
#1 (注4)										60	
#F (注5)		60									
R-3000 (注6)					60						
R-800 (注7)						60					
珪粉							10				
微細メルト 粉			10						15		
シタ粉								15			
微細シリ カ粉				5							

[0023] Each zinc primer obtained by the one to paint examples 1-5 and example of comparison 5 above was added at this if needed, viscosity control of the ethanol was carried out, it painted with the air spray, it dried in ordinary temperature for seven days, and each color card was obtained so that it might become the thickness shown in Tables 2 and 3 on a test panel (it changes with performance tests) (desiccation). The following performance test estimated each obtained color card. A result is shown in Tables 2 and 3.

[0024] If needed, add ethanol to this and viscosity control of examples 6 and 7 and the example 6 of a comparison, and each zinc primer obtained by the 7 above is carried out to it. The finishing agent which paints with an air spray and is shown subsequently to this table after desiccation so that it may become the thickness shown in Tables 2 and 3 on a test panel (it changes with performance tests) (desiccation) was applied with the air spray so that it might be set to 1 micrometer by thickness (desiccation), and it dried in ordinary temperature for seven days, and each color card was obtained. The following performance test estimated each obtained color card. A result is shown in Tables 2 and 3. In addition, the (notes 12) of front Naka and the (notes 13) are as follows.

"KOSUMA 150" Kansai Paint [ Co., Ltd. ] make, a chromate-treatment agent (notes 13)

"ARUDEKKUSU": (Note 12) Japanese SHIBI chemical company make, a chromate treatment agent (performance test)

(\*) Film formation nature : visual observation and the thickness measurement (20 places / (sheet)) by the electromagnetic thickness gage estimated the film formation nature of the color card which was ground by sandpaper #1000 and which was polished and was obtained as above-

mentioned, using a mild steel plate (150x70x1mm) as a test panel.

[0025]

It is exterior homogeneity, standard deviation is or less 10 exterior homogeneity, and standard deviation exceeds 1. : O With an or less 2\*\* exterior uniformity It is remarkably uneven and a steel plate base is accepted. and standard deviation — 2 — exceeding — a less than [ 3 ] x exterior — And rust-proofing nature to which a standard deviation exceeds 3 (\*2): The salt spray test (JIS 5400 9.1) was presented with the color card obtained as above-mentioned, using the steel plate (150x70x3mm) which carried out shot-blasting processing as a test panel for 100 hours, and the generating condition of rust was evaluated.

[0026]

O : — completely — abnormalities-less O : — rusting — \*\*\*\*\* — small — generating \*\*: — about the color card with which \*\*\*\* obtained the steel plate (SM50A) whose generating x\*\*\*\* is generating (\*3) fusing nature 300x100x12mm remarkably as above-mentioned, using as a test panel what carried out shot-blasting processing The laser cutting machine "TF2500" (made in the Tanaka factory) was used, the rupture test was performed with 1m cutting speed for /, and the granularity of a cutting plane was evaluated in accordance with the criteria of granularity shown in WES2801.

[0027]

About the color card obtained as above-mentioned, using as a test panel what exceeded : with a class [ the /2nd ] of the class [ 1st ] : 50 or less s 50s, exceeded : with a class [ the /3rd ] of 100 or less s 100s, and carried out shot-blasting processing of the less than [ 200s ] (\*4) weldability 300x100x12mm steel plate (SM50A) The welding wire "SF-1" (Japanese iron welding operator business company make) was used, the weld examination was performed the condition for 1m/6f speed of travel with the water flush-fillet-welding posture of carbon-dioxide-gas welding process, and the number (per m) of the pit generated in the 2nd bead and the generating number (per m) of a blowhole estimated.

[0028]

O More than less than [ more than less than /:10 piece /\*\*:10 30 piece ] x:30 piece [0029]

[Effect of the Invention] According to this invention, welding and fusing are attained by painting the zinc primer containing zinc dust with small particle diameter so that it may become a thin film, without producing a defect, also where a zinc primer is painted. If the finishing agent of a chromate system is furthermore applied on a zinc primer layer, since penetration rust-proofing nature will be raised in this zinc primer layer, it is suitable.

[0030]

[Table 2]

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
シグナライズ	種	a	b	c	d	e	a	a
ヤ	膜厚 (μm)	4	5	7	7	5	4	6
表面	スラーク (μm)						1	
処理剤	TF2 ガス (μm)							1
合計膜厚 (μm)		4	5	7	7	5	5	7
性	溶融性	○	○	○	○	○	○	○
能	防錆性	○	○	○	○	◎	◎	◎
試	防錆性	1級	1級	1級	1級	1級	1級	1級
験	溶	ビント	○	○	○	○	○	○
	接	部破れ (m)						
性	ブローホール	○	○	○	○	○	○	○

[0031]

[Table 3]

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
シグナラ	種	f	g	a	j	k	h	i
	膜厚 (μm)	7	6	2	25	15	5	2
表面	凹凸 (μm)							
	知照判 (μm)						1	1
合計膜厚 (μm)		7	6	2	25	15	6	3
性能	造膜性	×	×	×	◎	◎	×	×
	防錆性	×	×	×	◎	◎	×	△
	溶解性	1級	1級	1級	3級	2級	1級	1級
試験接性	ビット (個数/m)	0	0	0	6	4	0	0
	フローホール	○	○	○	×	×	○	○

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

WRITTEN AMENDMENT

---

[a procedure revision]

[Filing Date] April 11, Heisei 12 (2000. 4.11)

[Procedure amendment 1]

[Document to be Amended] Specification

[Item(s) to be Amended] 0025

[Method of Amendment] Modification

[Proposed Amendment]

[0025]

O : it is exterior homogeneity and standard deviation is one or less.

O : it is exterior homogeneity, and standard deviation exceeds 1, and it is three or less.

\*\* : It is an exterior ununiformity, and standard deviation exceeds 3, and it is five or less.

x : — an exterior — it is remarkably uneven, and a steel plate base is accepted, and standard deviation exceeds 5

(\*2) Rust-proofing nature : the salt spray test (JIS 5400 9.1) was presented with the color card obtained as above-mentioned, using the steel plate (150x70x3mm) which carried out shot-blasting processing as a test panel for 100 hours, and the generating condition of rust was evaluated.

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-295071

(P2001-295071A)

(43) 公開日 平成13年10月26日 (2001.10.26)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

データベース (参考)

C 2 3 C 26/00

C 2 3 C 26/00

C 4 K 0 4 4

28/00

28/00

C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願2000-104729(P2000-104729)

(22) 出願日 平成12年4月6日 (2000.4.6)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 中野 正

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 黒川 雅哲

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

Fターム (参考) 4K044 AA02 AB02 BA10 BA14 BA15

BB03 BB11 BC00 BC02 BC08

CA53 CA62

(54) 【発明の名称】 銅板前処理方法

(57) 【要約】

【課題】 ジンクプライマーを塗装した状態で欠陥を生じることなく溶接、溶断を行なうことができる銅板前処理方法を提供する。

【解決手段】 銅板面に、(A) ケイ素系無機結合剤、及び (B) 平均粒子径  $5\mu\text{m}$  以下の亜鉛末を主成分として含有するジンクプライマー組成物を乾燥膜厚で  $4\sim 9\mu\text{m}$  の範囲となるよう塗装してなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】鋼板面に、(A) ケイ素系無機結合剤、及び (B) 平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  以下の亜鉛末を主成分として含有するジックプライマー組成物を乾燥膜厚で  $4\sim 9\ \mu\text{m}$  の範囲となるよう塗装してなる鋼板前処理方法。

【請求項 2】ジックプライマー組成物を塗装した後、クロム酸塩系の表面処理剤が塗布される請求項 1 記載の鋼板前処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジックプライマーを塗装した状態で欠陥を生じることなく溶接、溶断を行なうことができる鋼板前処理方法に関する。

## 【0002】

【従来技術及びその課題】従来、船舶、橋梁、タンク、プラントなどの鉄鋼構造物の建造に際して、その加工、組み立て期間中の錆発生を防止するため、予め鉄鋼表面に一時防錆プライマー、いわゆるジックプライマーを鋼板面に塗装している。

【0003】ジックプライマーには、エポキシ樹脂などを被膜形成成分とする有機系とオルガノシリケートやその加水分解初期縮合物を被膜形成成分とする無機系があり、特に加工組み立て時の溶接・溶断欠陥が少ない無機系が好適に用いられている。しかしながら無機系のジックプライマーでも熱劣化の問題が解決されたわけではなく、溶接・溶断部周辺の塗膜焼損やワレ・ハガレなどの問題は依然存在している。これは亜鉛の融点鉄の融点より低いために高熱作業時に容易に気化し、ビットやブローホールなどの塗膜気孔が発生させることによる。このため、特に亜鉛末の含有量が多い場合などには、溶接・溶断時の前にジックプライマーを除去する作業を余儀なくされている。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意検討した結果、粒子径の小さい亜鉛末を含有するジックプライマーを薄膜となるよう塗装することにより、ジックプライマーを塗装した状態でも欠陥を生じることなく溶接、溶断が可能となることを見出し本発明を完成するに至った。

【0005】即ち本発明は、鋼板面に、(A) ケイ素系無機結合剤、及び (B) 平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  以下の亜鉛末を主成分として含有するジックプライマー組成物を乾燥膜厚で  $4\sim 9\ \mu\text{m}$  の範囲となるよう塗装してなる鋼板前処理方法を提供するものである。

## 【0006】

【発明の実施の形態】本発明において用いられるジックプライマー組成物は、ケイ素系無機結合剤 (A) 及び平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  以下の亜鉛末 (B) を主成分として含有する。

【0007】上記ケイ素系無機結合剤 (A) は、テトラ

アルコキシシリケート、アルキルトリアルコキシシリケート、ジアルキルジアルコキシシリケート、これらの部分縮合体及び/又はそれらに水及び酸触媒の存在下で縮合反応させた加水分解初期縮合物が使用でき、テトラアルコキシシリケートとしては、例えばテトラメトキシシリケート、テトラエトキシシリケート、テトラプロポキシシリケート、テトライソプロポキシシリケート、テトラブトキシシリケート、テトライソブトキシシリケート、エチルシリケート 40 (日本コロート社製) 等が挙げられ、アルキルトリアルコキシシリケートとしては、例えばメチルトリメトキシシリケート、メチルトリエトキシシリケート、メチルトリプロポキシシリケート、エチルトリメトキシシリケート、エチルトリエトキシシリケート等が挙げられ、ジアルキルジアルコキシシリケートとしては、例えばジメチルジメトキシシリケート、ジメチルジエトキシシリケート、ジエチルジメトキシシリケート、ジエチルジエトキシシリケート等が挙げられる。これらは単独でまたは 2 種以上混合して使用できる。また上記シリケート類に水分分散型コロイダルシリカ、溶剤分散型コロイダルシリカを併用してもよい。

【0008】また結合剤成分として、上記ケイ素系無機結合剤に必要に応じてケイ素以外の金属アルコキシド、金属コロイド、ポリビニルアルコール樹脂などを混合して用いてもよい。

【0009】上記亜鉛末 (B) としては、平均粒子径  $5\ \mu\text{m}$  以下であれば特に制限なく使用でき、ほぼ球状粒子や平均長径  $5\ \mu\text{m}$  以下の扁平状粒子などが挙げられる。該亜鉛末 (B) の平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  を超えると、得られる塗膜を均一な薄膜とすることが困難となるので好ましくない。該亜鉛末 (B) の配合量は、塗料固形分換算で、 $50\sim 90$  重量%、好ましくは  $65\sim 85$  重量% の範囲内が好適である。該亜鉛末 (B) の配合量が  $50$  重量%未満では、得られる塗膜の防錆性が劣り、 $90$  重量%を超えると塗膜が脆くなるので好ましくない。

【0010】上記ジックプライマー組成物には、必要に応じて、上記以外の顔料成分として、通常の体質顔料、防錆顔料及び着色顔料を使用でき、例えばタルク、マイカ、硫酸バリウム、酸化チタン、リン化鉄、 $\text{MIO}$ 、シアナミド鉛、ジシクロメート、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、メタホウ酸バリウム、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸アルミニウム、ベンガラ、シアニン系着色顔料、カーボンブラックなどが挙げられ、さらにシリカ粉末、ルチル粉末、ジルコン粉末等の溶接棒の被覆剤に使用される材料も使用できる。これら顔料についても、通常、平均粒子径が  $5\ \mu\text{m}$  以下であることが、均一な薄膜を形成する点から望ましい。

【0011】ジックプライマー組成物には、さらに必要に応じて有機溶剤、沈降防止剤、タレ止め剤、湿潤剤、反応促進剤、付着性付与剤などの通常の塗料用添加剤を適宜配合してもよい。

【0012】上記ジंकプライマー組成物は、常法に従って調整でき、例えば結合剤成分を含む液状成分と亜鉛末を含む粉末成分とを別容器に保存し、使用直前に両者を混合することができる。

【0013】本発明方法は、鋼板面に、上記の通り得られるジंकプライマー組成物を乾燥膜厚で4~9 $\mu$ mとなるよう塗装してなるものである。該膜厚が4 $\mu$ m未満では、造膜性、防食性が劣り、9 $\mu$ mを超えると溶接、溶断性が劣るので好ましくない。鋼板面は、錆、黒皮等を除去しておくことが望ましい。上記ジंकプライマー組成物の塗装は、例えばエアスプレー、エアレススプレー、刷毛など従来公知の手段で行なうことができる。

【0014】本発明方法では、防錆性の点から、上記ジंकプライマー組成物を塗装後、その上に表面処理剤が塗布されることが好適である。表面処理剤としては、従来公知のものが特に制限なく使用可能であり、特にクロム酸塩系の表面処理剤が好適である。

【0015】クロム酸塩系表面処理剤としては、主に塗布型クロメート処理液が挙げられ、具体的には、金属クロム換算で1~100g/lの水溶性クロム化合物と0.2~20g/lの硫酸を主成分とする処理液に、カルボキシル基を含有する水溶性の有機高分子樹脂、さらにシリカ粒子を添加し、pH2.0~3.5に調整してなるものが使用できる。該処理液は、全クロム中の3価クロムの含有量が50重量%以下、好ましくは20~40重量%の範囲が適当であり、これに必要に応じて適量の金属イオン、例えばZn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Fe<sup>2+</sup>などと、他の鉱酸、例えばリン酸、フッ酸等を加えた、ものであってもよい。該有機高分子樹脂は、平均分子量1,000~500,000の範囲内であることが好ましく、例えばビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂などが挙げられ、その添加量は、通常、処理液中の固形分に対して樹脂固形分で5~15重量%の範囲内が適当である。該シリカ粒子には、乾式シリカ（ヒュームドシリカ）と湿式シリカ（シリカゾル、コロイダルシリカ）とがあるが、粒子表面にシラノール基の少ない乾式シリカが好適に使用できる。該シリカ粒子の添加量は、全クロム量に対する重量比で30/70~50/50の範囲内となるように選択するのが適当である。

【0016】上記表面処理剤の塗布方法は、例えばエアスプレー、エアレススプレー、刷毛など従来公知の手段で行なうことができ、その塗布量は、200~400mg/m<sup>2</sup>程度が適当である。

【0017】本発明では、前記ジंकプライマー層と上記表面処理剤層の合計膜厚（乾燥膜厚）が10 $\mu$ m以下であることが、溶接、溶断性の点から好適である。

【0018】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。「部」及び「%」は、それぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

# 【0019】ケイ素系無機結合剤の製造

## 製造例1

反応容器に「エチルシリケート40」（日本コロコート社製）100部、「スノーテックスST-0-33」

（日産化学工業社製、SiO<sub>2</sub>:33%の水分散型コロイダルシリカ）20部及びエタノール180部を入れ、40℃に保ち、攪拌しながら2N塩酸0.4部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃に保ちながら1時間攪拌を継続して結合剤（A-1）（固形分20%）を得た。

## 【0020】製造例2

反応容器に「エチルシリケート40」（日本コロコート社製）100部、水10部及びエタノール130部を入れ、40℃に保ち、攪拌しながら2N塩酸0.5部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、40℃に保ちながら1時間攪拌を継続して結合剤（A-2）（固形分20%）を得た。

## 【0021】ジंकプライマーの作成

上記で得た結合剤に表1で示す各成分を配合して混合・攪拌し各ジंकプライマーa~kを得た。表中の（注1）~（注11）は下記の通りである。

（注1）「LS-2」：三井金属塗料化学工業社製、亜鉛末、平均粒子径3.5 $\mu$ m

（注2）「LS-4」：三井金属塗料化学工業社製、亜鉛末、平均粒子径4.2 $\mu$ m

（注3）「LS-6」：三井金属塗料化学工業社製、亜鉛末、平均粒子径6.5 $\mu$ m

（注4）「#F」：堺化学工業社製、亜鉛末、平均粒子径3.8 $\mu$ m

（注5）「#1」：堺化学工業社製、亜鉛末、平均粒子径5.0 $\mu$ m

（注6）「F-3000」：本荘ケミカル社製、亜鉛末、平均粒子径3.7 $\mu$ m

（注7）「F-500」：本荘ケミカル社製、亜鉛末、平均粒子径7.5 $\mu$ m

（注8）ルチル粉：キンティマテックス社製、平均粒子径10.0 $\mu$ m

（注9）微細ルチル粉：キンティマテックス社製、平均粒子径1.0 $\mu$ m

（注10）シリカ粉：竹原化学社製、平均粒子径5.9 $\mu$ m

（注11）微細シリカ粉：竹原化学社製、平均粒子径4.1 $\mu$ m

## 【0022】

## 【表1】

5		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
組 成	ジグプライマー											
	A-1		40	40	40	40	40	40	40	40		35
	A-2	40									40	
	LS-2	60		30	40							
	(注1)											
	LS-4									35		
	(注2)											
	LS-6							40	35			65
	(注3)											
	#1										60	
	(注4)											
	#F		60									
	(注5)					60						
	F-3000											
	(注6)											
	F-600						60					
	(注7)											
	所焼粉							10				
	機能粉A			10						15		
	粉											
	焼粉							15				
	機能シリ				5							
	カ粉											

## 【0023】塗装

実施例1～5及び比較例1～5

上記で得た各ジグプライマーを、これに必要に応じてエタノールを加えて粘度調整し、試験板（性能試験により異なる）上に表2、3に示す（乾燥）膜厚となるようにエアスプレーにて塗装し7日間常温で乾燥して各塗板を得た。得られた各塗板を下記性能試験により評価した。結果を表2、3に示す。

## 【0024】実施例6、7及び比較例6、7

上記で得た各ジグプライマーを、これに必要に応じてエタノールを加えて粘度調整し、試験板（性能試験により異なる）上に表2、3に示す（乾燥）膜厚となるようにエアスプレーにて塗装し乾燥後、次いで同表に示す表面処理剤を（乾燥）膜厚で1μmとなるようにエアスプレーにて塗布し7日間常温で乾燥して各塗板を得た。得られた各塗板を下記性能試験により評価した。結果を表2、3に示す。尚、表中の（注12）、（注13）は下記の通りである。

（注12）「コスマー150」：関西ペイント社製、クロメート処理剤

（注13）「アルデックス」：日本シーベークミカル社

製、クロメート処理剤

（性能試験）

（\*1）造膜性：サンドペーパー#1000で研磨した磨き軟鋼板（150×7

0×1mm）を試験板として用いて上記の通り得た塗板の造膜性を目視観察と電磁式膜厚計による膜厚測定（20箇所/枚）によって評価した。

【0025】

◎：外観上均一で、且つ標準偏差が1以下

10 ○：外観上均一で、且つ標準偏差が1を超え2以下

△：外観上不均一で、且つ標準偏差が2を超え3以下

×：外観上著しく不均一で鋼板素地が認められ、且つ標準偏差が3を超える

（\*2）防錆性：ショットブラスト処理した鋼板（150×70×3mm）を試験板として用いて上記の通り得た塗板を、塩水噴霧試験（JIS 5400 9.1）に100時間供し、錆の発生状態を評価した。

【0026】

◎：全く異常なし

20 ○：錆びがごく僅かに発生

△：錆びが発生

×：錆びが著しく発生

（\*3）溶解性：300×100×12mmの鋼板（S50A）をショットブラスト処理したものを試験板として用いて上記の通り得た塗板について、レーザー切断機「TF2500」（田中製作所製）を使用し、1m/分の切断速度にて溶解試験を行ない、切断面の粗さをWES2801に示される粗さの基準に従い評価した。

【0027】

30 1級：50s以下

2級：50sを超え100s以下

3級：100sを超え200s以下

（\*4）溶接性：300×100×12mmの鋼板（S50A）をショットブラスト処理したものを試験板として用いて上記の通り得た塗板について、溶接ワイヤー「SF-1」（日鉄溶接工業社製）を使用し、炭酸ガス溶接法の水平隅肉溶接姿勢で溶接速度1m/分の条件下で溶接試験を行ない、第2ビードに発生したビットの個数（1m当たり）及びブローホールの発生個数（1m当たり）で評価した。

【0028】

○：10個未満

△：10以上30個未満

×：30個以上

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、粒子径の小さい亜鉛末を含有するジグプライマーを薄膜となるよう塗装することにより、ジグプライマーを塗装した状態でも欠陥を生じることなく溶接、溶解が可能となる。さらにジグプライマー層上にクロム酸塩系の表面処理剤を塗布す

ると、該ジंकプライマー層にしみ込み防錆性を向上させるので好適である。

【0030】

【表2】

		実験例						
		1	2	3	4	5	6	7
シグナ	種	a	b	c	d	e	a	a
マ	膜厚 (μm)	4	5	7	7	5	4	6
表面	膜厚 15 (μm)						1	
知照	膜厚 7 (μm)							1
合計膜厚 (μm)		4	5	7	7	5	5	7
性	耐酸性	○	○	○	○	○	○	○
能	防錆性	○	○	○	○	◎	◎	◎
試	耐酸性	1級	1級	1級	1級	1級	1級	1級
融	ビット	0	0	0	0	0	0	0
接	膜厚 (μm)							
性	フローホール	○	○	○	○	○	○	○

\* 【0031】

【表3】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
シグナ	種	f	g	a	j	k	h	i
マ	膜厚 (μm)	7	6	2	25	15	5	2
表面	膜厚 15 (μm)							
知照	膜厚 7 (μm)						1	1
合計膜厚 (μm)		7	6	2	25	15	6	3
性	耐酸性	×	×	×	◎	◎	×	×
能	防錆性	×	×	×	◎	◎	×	△
試	耐酸性	1級	1級	1級	3級	2級	1級	1級
融	ビット	0	0	0	6	4	0	0
接	膜厚 (μm)							
性	フローホール	○	○	○	×	×	○	○

\*

【手続補正書】

【提出日】平成12年4月11日（2000. 4. 11）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】

◎：外観上均一で、且つ標準偏差が1以下

○：外観上均一で、且つ標準偏差が1を超え3以下

△：外観上不均一で、且つ標準偏差が3を超え5以下

×：外観上著しく不均一で鋼板素地が認められ、且つ標準偏差が5を超える

（\*2）防錆性：ショットブラスト処理した鋼板（150×70×3mm）を試験板として用いて上記の通り得た塗板を、塩水噴霧試験（JIS 5400 9.1）に100時間供し、錆の発生状態を評価した。

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-295071  
(43)Date of publication of application : 26.10.2001

(51)Int.Cl. C23C 26/00  
C23C 28/00

(21)Application number : 2000-104729 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD  
(22)Date of filing : 06.04.2000 (72)Inventor : NAKANO TADASHI  
KUROKAWA MASATETSU

**(54) PRETREATMENT METHOD FOR STEEL SHEET****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a pretreatment method for a steel sheet which allows the execution of welding and fusion cutting without the occurrence of defects in the state of coating the steel sheet with a zinc primer.

**SOLUTION:** This method consists in coating the steel sheet surface with a zinc primer composition containing (A) a silicon-base inorganic binder and (B) zinc powder of  $\leq 5 \mu\text{m}$  in average grain size as essential components at a dry film thickness of 4 to 9  $\mu\text{m}$ .

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**\* NOTICES \***

**JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The steel plate pretreatment approach which paints and becomes a steel plate side so that it may become the range of 4-9 micrometers by desiccation thickness about the zinc primer constituent which contains (A) silicon system inorganic binder and zinc dust with a (B) mean particle diameter of 5 micrometers or less as a principal component.

[Claim 2] The steel plate pretreatment approach according to claim 1 that the finishing agent of a chromate system is applied after painting a zinc primer constituent.

---

[Translation done.]